

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN OSMIUMHALOGENIDEN

von

Hubertus Wagner

aus

Kulmbach

1980
—

1980 № 428



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546212_0016

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN OSMIUMHALOGENIDEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Hubertus Wagner

aus

Kulmbach

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission	:	Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter	:	Prof. Dr. G. Thiele
Zweitberichterstatter	:	Prof. Dr. D. Breitingen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Februar 1976 bis Juni 1980 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt
Herrn Prof. Dr. G. THIELE für die Themenstellung und für
seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen
und Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. K. BRODERSEN bin ich für die mir zur
Verfügung gestellten Materialien und Geräte zu Dank
verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
1.1.	Eigenschaften und Anwendungen von Clusterverbindungen.....	1
1.2.	Metall-Metall-Bindungen in Halogeniden.....	7
2.	LITERATURÜBERBLICK.....	10
2.1.	System Osmium-Chlor.....	11
2.2.	System Osmium-Brom.....	13
2.3.	System Osmium-Iod.....	14
3.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM OSMIUM-CHLOR.....	15
3.1.	Präparatives.....	15
3.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	19
3.2.1.	Pulveraufnahmen.....	20
3.2.2.	Einkristallaufnahmen.....	25
3.2.2.1.	Phase 1.....	25
3.2.2.2.	Phase 2.....	28
3.2.2.3.	Phase 3.....	29
3.3.	Erstellung eines Datensatzes.....	29
3.4.	Modellfindung und Verfeinerung.....	30
3.5.	Diskussion der Struktur der pseudokubischen Phase.....	32
3.6.	Diskussion des Systems Osmium-Chlor.....	41
4.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM OSMIUM-BROM.....	44
4.1.	Umsetzung der Elemente.....	44

4.2.	Einkristalldarstellung durch Transport-	
	reaktion mit Brom und Osmiumbromid.....	45
4.2.1.	Versuch 1.....	45
4.2.2.	Versuch 2.....	46
4.2.3.	Kristalldaten, Intensitätsmessung und	
	Erstellung eines Datensatzes.....	47
4.2.4.	Modellfindung und Strukturverfeinerung.....	47
4.2.5.	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	48
4.3.	Einkristalldarstellung durch Transport-	
	reaktion mit Brom und Osmiumtriiodid.....	51
4.3.1.	Präparatives.....	51
4.3.2.	Kristalldaten, Intensitätsmessung und	
	Gewinnung eines Datensatzes.....	52
4.3.3.	Modellfindung und Verfeinerung.....	52
4.3.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	53
5.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM OSMIUM-IOD.....	58
5.1.	Präparatives.....	58
5.2.	Charakterisierung.....	58
5.3.	Erstellung eines Datensatzes	
	und Modellfindung.....	59
5.4.	Strukturverfeinerung.....	63
5.5.	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	63
6.	TERNÄRE VERBINDUNGEN DES OSMIUMS MIT	
	CHLOR UND BROM.....	68
6.1.	Dem rhombischen OsCl_4 isotype Verbindungen	
	$\text{OsBr}_x\text{Cl}_{4-x}$	68

6.2.	Umsetzungen des Tetrachlorids bei höheren Temperaturen und Bromdrucken.....	70
7.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	71
7.1.	Darstellung der Verbindungen.....	71
7.1.1.	System Osmium-Chlor.....	71
7.1.1.1.	Rhombisches OsCl_4	71
7.1.1.2.	OsCl_x ($3 < x < 4$).....	71
7.1.2.	System Osmium-Brom.....	72
7.1.2.1.	Reinigung des Broms.....	72
7.1.2.2.	OsBr_4	73
7.1.2.3.	Umsetzungen von OsBr_4 mit Brom.....	73
7.1.2.4.	Umsetzungen von OsI_3 mit Brom.....	74
7.1.3.	System Osmium-Iod.....	74
7.1.4.	Ternäre Verbindungen des Osmiums mit Chlor und Brom.....	75
7.1.4.1.	Dem rhombischen OsCl_4 isotype Verbindungen..	75
7.1.4.2.	Dem rhombischen OsCl_4 nicht isotype Verbindungen.....	76
7.2.	Analytik.....	76
7.3.	Röntgenographische Untersuchungen.....	79
7.3.1.	Pulveraufnahmen.....	79
7.3.2.	Einkristallaufnahmen.....	79
7.3.3.	Messungen am Einkristalldiffraktometer.....	80
7.4.	Durchführung der Berechnungen.....	80
8.	TABELLEN DER PULVERAUFNAHMEN.....	83
8.1.	Guinieraufnahme von OsBr_4 aus 4.1.	83
8.2.	Gandolfiaufnahme von OsBr_x aus 4.2.1.	84

8.3.	Guinieraufnahme von $\text{OsBr}_{3.5}$ aus 4.2.3.	85
8.4.	Guinieraufnahme von OsBr_y aus 4.3.	86
8.5.	Guinieraufnahme von OsI_3 aus 5.	87
8.6.	Guinieraufnahme der Os-Cl-Br-Ver- bindung aus 6.2.	88
9.	ZUSAMMENFASSUNG.....	89
10.	LITERATURVERZEICHNIS.....	92

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1. Eigenschaften und Anwendungen von Clusterverbindungen

Die Intensität, mit der die Untersuchung der Metall-Metall-Bindungen enthaltenden Substanzen seit etwa 1964 betrieben wird, beweist das derartigen Verbindungen entgegengebrachte Interesse und die Relevanz dieses Forschungsgebiets. Die Lücken zwischen der damals bekannten Zweiergruppierung in den Quecksilber(I)-Verbindungen¹⁻³⁾, den M_6 -Oktaedern in $Mo_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$ ⁴⁾ sowie den dreidimensionalen Gerüsten in "echten" Metallen und Legierungen füllten sich nach und nach mit weiteren Strukturen dieser Art, wie Schichten von Metallatomen (zweidimensionale Metalle), Ketten (eindimensionale Metalle) und abgeschlossenen Clustergruppierungen, z. B. M_3 als Dreieck, M_4 als Tetraeder, M_8 als Würfel und M_9 als dimere, flächenverknüpfte Oktaeder oder als "tricapped" trigonale Prismen⁵⁻⁸⁾. Wesentlich erweiterte sich seither auch die Kenntnis des Umfangs an Elementen, die in der Lage sind, Cluster zu bilden, nämlich eine große Anzahl von Hauptgruppenmetallen, z. B. Bor, Blei und Zinn, sowie fast alle Nebengruppenelemente. Da die Clusterverbindungen infolge ihrer Stellung zwischen den Metallen und den ionogenen bzw. kovalenten Substanzen teilweise ungewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, geht das Interesse an ihrer Erforschung über eine bloße Struktursystematik hinaus:

Eine große Zahl von Chemikern und Physikern arbeitet an Fragestellungen, die teils im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen in das Gebiet der Grundlagenforschung zielen, teils der Erkundung der praktischen Verwertbarkeit dieser Eigenschaften dienen.

Als Beispiel für die entsprechend ungewöhnlichen elektronischen Strukturen sei das $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Ion zitiert, das sich durch einen extrem kurzen intermetallischen Abstand und die ekliptische Lage der Chloratome auszeichnet⁹⁻¹⁰⁾. Beide Tatsachen können mit der Annahme einer in der Chemie der Nichtmetalle nicht bekannten Vierfachbindung erklärt werden, die, eine σ -, zwei π - und eine δ -Bindung umfassend, mit einer Bindungsstärke von etwa 1500 kJ/mol stärker als jede andere erforschte Bindung ist.

Auch die Bindungen in komplizierteren Molekülen, wie Re_3Cl_9 ¹¹⁾, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ ¹²⁾ und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ ¹³⁾ wurden gemäß der MO-Methode behandelt¹⁴⁻¹⁵⁾. Bezüglich der beiden letzteren Systeme war hierbei eine interessante Verwandtschaft festzustellen:

Die Metallatome bilden die Ecken eines Oktaeders, die Halogenatome befinden sich entweder über dessen Flächen (M_6Cl_8) oder über den Kanten (M_6Cl_{12}) (Abb. 1.1). Im ersten Fall sind die intermetallischen Bindungen längs der Oktaederkanten ausgerichtet, während die Flächen leere Dreizentrenorbitale enthalten, die Elektronenpaare der Chloridionen unter Bildung von σ -Bindungen aufnehmen. Bei M_6Cl_{12} liegen umgekehrt die Metall-Metall-Bindungen in den Oktaederflächen und längs der Kanten sind die leeren Orbitale ausgerichtet,

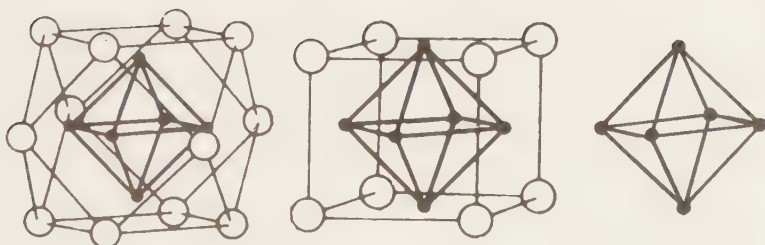


Abb. 1.1. M_6X_{12}

M_6X_8

M_6X_6

die mit den Elektronenpaaren der Halogenidionen wechselwirken. Beide Strukturen sind mit einer Valenzelektronenzahl von 40 isoelektronisch. Während in diesen beiden Fällen lediglich jeweils nur das energieärmste der drei auf jeder der acht Flächen befindlichen Orbitale besetzt wird, sind in Pt_6Cl_{12} ¹⁶⁾ alle drei gefüllt, so daß die drei Elektronenpaare notwendigerweise nichtbindend sind und die Chlorbrücken alleine das Molekül zusammenhalten, wie die relativ großen Platin-Platin-Abstände bestätigen¹⁷⁾.

Die MO-Theorie wurde ebenfalls angewendet, um die Bindungen in Boranen, Carboranen und Boranatanionen der Zusammensetzung $[(CH)_a(BH)_mH_b]^{c-}$ zu interpretieren. Hieraus resultierten auch für Übergangsmetallcarbonylcluster geltende Elektronenabzählregeln, die eine Voraussage bezüglich der jeweiligen Struktur ermöglichen¹⁸⁻²⁰⁾. Verbindungen mit $(n+1)$ Paaren von Bindungselektronen im Skelett nehmen closo-Strukturen an (z. B. das oktaedrische $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ ²¹⁾ mit sieben Elektronenpaaren), das heißt, sie bilden

geschlossene, von Dreiecksflächen begrenzte Polyeder ($a = 0$ bis 2). Wenn ($n+2$) Skelettelektronenpaare verfügbar sind, wird eine nido-Struktur gebildet, wobei eine Ecke des Polyeders frei bleibt ($a = 0$ bis 4). Als Beispiel sei die auf einer pentagonalen Bipyramide basierende Struktur des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2)$ mit acht Elektronenpaaren erwähnt²²⁾. Arachno-Strukturen werden von den Verbindungen mit ($n+3$) Skelettelektronenpaaren angenommen (z. B. B_5H_{11} mit acht Skelettelektronenpaaren und einer pentagonalen Bipyramide als Polyeder²³⁾). Ihre Gerüstatome besetzen alle Ecken des Polyeders bis auf zwei ($a = 0$ bis 6). Als Polyeder sind möglich: trigonale Bipyramiden, Oktaeder, pentagonale Bipyramiden, Dodekaeder, trigonale Prismen mit zusätzlichen Atomen über den drei Rechtecksflächen, archimedische Prismen mit je einem zusätzlichen Atom über den quadratischen Flächen, Oktadekaeder und Ikosaeder.

Die in Clustern ganz anderer Art enthaltenen Metall-Metall-Bindungen zwischen den planaren Komplexen des Platin(II) können ebenfalls gemäß der MO-Theorie behandelt werden²⁴⁾. Durch Wechselwirkung von $5d_{z^2}$ -Elektronen der linear angeordneten Platinatome untereinander wird ein gefülltes Valenzband gebildet. Die $6p_z$ -Funktionen erzeugen ein zweites, leeres Band, das energetisch nur wenig höher liegen sollte. Werden Elektronen aus dem $5d_{z^2}$ -Band durch Licht einstrahlung oder thermische Energie angeregt, tritt Leitfähigkeit in Richtung der Metallkette auf, das heißt, Verbindungen dieser Art stellen anisotrope Halbleiter

oder Photohalbleiter dar²⁵⁻²⁶⁾. Mittels partieller Oxidation können Elektronen aus dem vollen d_{z^2} -Band entfernt werden, woraus eine Verstärkung der Bindung und das Auftreten von Leitfähigkeit längs der Kette folgt. Es werden eindimensionale Metalle gebildet, deren Leitfähigkeit (bis zu $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im Gegensatz zu den wesentlich kleineren Werten der Platin(II)-Verbindungen bei Belichtung nicht ansteigt. Als zweidimensionale Metalle können Substanzen wie GdCl oder TbCl ²⁷⁾ bezeichnet werden, wo jeweils dichtest gepackte Doppelschichten aus Metallatomen und Nichtmetallatomen abwechseln, sowie Ag_2F ²⁸⁾ oder Hf_2S ²⁹⁾ mit Metaldoppelschichten und Nichtmetalleinfachschichten. Einen interessanten Zwischentyp bilden die unter anderem als Elektrodencoatings verwendeten Platinmetallbronzen³⁰⁾, z. B. $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$, die in alle drei Dimensionen gerichtete, sich nicht kreuzende Ketten von Platinatomen enthalten.

Die ungewöhnlichen elektronischen Strukturen der Cluster bedingen in manchen Fällen auch das Auftreten von Supraleitfähigkeit. Verbindungen, wie z. B. $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{S}_6]$, $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ und $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ ³¹⁾, in denen Mo_6X_8 -Einheiten längs der dreizähligen Achse jeweils um etwa 25° gegeneinander verdreht Kanäle bilden, weisen hohe kritische Feldstärken und Temperaturen auf.

Die eher den Metallen als den ionogenen Verbindungen verwandten Alkalimetallsuboxide, wie z. B. Cs_7O und $\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$, die den Cluster Cs_{11}O_3 enthalten, besitzen locker gebundene, leicht der Photoemission unterliegende

Elektronen und werden deshalb in Photokathoden verwendet³²⁻³³⁾. Das Strukturprinzip dieser Verbindungen besteht in einer " Inselbildung " der Sauerstoffatome im Atomverband des Metalls⁸⁾.

Ein weiterer Grund für die Verwendung von Clusterverbindungen in der Praxis ist ihre Fähigkeit zur homogenen Katalyse³⁴⁻³⁶⁾. Hinsichtlich des Mechanismus von Aufnahme und Abgabe eines Substratmoleküls durch den Katalysator existieren zwei Modellvorstellungen:

In der ersten Alternative nimmt ein koordinativ ungesättigter Cluster, wie er unter Abdissoziation von Liganden aus einem gesättigtem Cluster entstehen kann, das Substrat reversibel unter Bildung einer gesättigten Spezies auf.

Gemäß dem zweiten Modell werden die als Liganden fungierenden Ausgangsprodukte durch Öffnung von Metall-Metall-Einfachbindungen angelagert, woraufhin, wie auch im ersten Fall, die durch Aktivierung der C-H-Bindungen begünstigte Reaktion ablaufen kann. Im folgenden Schritt dissoziieren die Reaktionsprodukte unter Rückbildung der ursprünglichen Struktur des Katalysators wieder ab.

Zum Beispiel ist mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ als Katalysatoren die Reduktion von Kohlenmonoxid zu Methan oder Isobutan möglich; es ist zu hoffen, daß durch Modifikation des Verfahrens als Treibstoffe verwendbare Kohlenwasserstoffe erhalten werden können.

1.2. Metall-Metall-Bindungen in Halogeniden

Den größeren Anteil der Clusterverbindungen stellen die Carbonyl- und Organometallchemie mit ihrer Vielfalt an Liganden. Praktisch alle Übergangsmetalle bilden in niederen Oxidationsstufen Metall-Metall-Bindungen in Komplexen mit π -Akzeptor-Liganden aus. Bei Halogeniden können jedoch in einigen Fällen Wertigkeiten bis +IV auftreten, wobei die höheren Stufen den Metallen auf der linken Seite der zweiten und dritten Übergangsreihe vorbehalten bleiben, die relativ hohe Ordnungszahlen, große Atomradien und deshalb weit ausladende, für intermetallische Bindungen besser geeignete d-Orbitale besitzen.

Während Osmium in einer Reihe von Organometallclustern auftritt, von denen $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ³⁷⁾ der bekannteste ist, liegen bisher noch keine experimentellen Hinweise auf die Existenz von Metall-Metall-Bindungen in seinen Halogeniden vor. Mit wachsender Sublimationsenergie der Metalle sollte die Tendenz zum Aufbau von Clustern zuungunsten der "ionischen" Halogenide zunehmen. Da Osmium mit 784 kJ / mol eine größere Sublimationsenergie³⁸⁻³⁹⁾ besitzt als die benachbarten Clusterbildner Rhenium und Ruthenium (779 bzw. 648 kJ / mol), sollte es beim Aufbau stöchiometrisch ähnlicher Verbindungen eine mindestens gleichgroße Tendenz zur Ausbildung von intermetallischen Bindungen besitzen. Große Anionen verringern den Gitterenergiebetrag und somit die Wahrscheinlichkeit des Auftretens "reiner Ionenbindung". Niedere Wertigkeitsstufen erhöhen die Tendenz zur

Clusterbildung wegen der infolge des größeren Ionenradius besser möglichen Orbitalüberlappung. Metall-Metall-Bindungen wären also bevorzugt bei den niederen Osmiumiodiden zu suchen.

Denkbar wäre z. B. eine Anordnung in einem oktaedrischen Cluster. Extrapoliert man von den Verbindungen des Typs $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]\text{X}_2$ und $[\text{W}_6\text{X}_8]\text{X}_4$ unter Anwendung der " 40-Elektronen-Regel " , so erhält man die hypothetische Verbindung $[\text{Os}_6\text{X}_6]\text{X}_8$ mit einem isolierten M_6 -Cluster⁴⁰⁾ (Abb. 1.1), also z. B. Os_6I_8 .

Analog zu den bereits erwähnten Struktureinheiten $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ und Re_3Cl_9 könnten die Cluster Os_2X_8 und Os_3X_{12} existieren. Schließlich wäre zu untersuchen, ob die Halogenide des dreiwertigen Osmiums Kettenstrukturen annehmen, so daß sich eindimensionale Metalle gemäß dem TiI_3 -Typ⁴¹⁾ ergeben oder ob über Halogenbrücken verknüpfte Zweiercluster ($\text{Os}_2\text{Cl}_3\text{Cl}_{6/2}$) wie im RuBr_3 ⁴²⁾ vorliegen.

Ein weiterer Teil der Problemstellung besteht darin, die Natur der Nichtstöchiometrie der Verbindungen OsCl_x und OsBr_x ($3 \leq x \leq 4$), die teils in der Literatur beschrieben, teils im Laufe der Arbeit gefunden wurde, zu untersuchen. Durch Präparation von Einkristallen läßt sich die Möglichkeit des Vorliegens von Substanzgemischen ausschließen. Strukturuntersuchungen könnten die Frage klären, welcher Klasse von valenzgemischten Verbindungen diese Substanzen angehören⁴³⁾. Befinden sich die drei- bzw. vierwertigen Ionen auf sehr voneinander verschiedenen Gitterplätzen, ist kein Elektronenaustausch möglich. Bei nicht

unterscheidbaren Gitterplätzen kann eine Delokalisierung der Elektronen eintreten, die, in einem unendlichen, kontinuierlichen Gitter verteilt, der Substanz die Eigenschaft eines metallischen Leiters verleihen. Bilden die Metallionen mit ihren identischen Umgebungen kein kontinuierliches Gitter, sondern einzelne Haufen, wie das bei den endlichen Clustern der Fall ist, resultiert keine Leitfähigkeit. Eine dritte Klasse bilden die Substanzen, bei denen die von Ionen verschiedener Wertigkeit besetzten Gitterplätze ähnlich, aber unterscheidbar sind. Die Delokalisierung der Elektronen ist gering, aber möglich, so daß diese Verbindungen zu den Halbleitern gehören.

2. LITERATURÜBERBLICK

2.1. System Osmium - Chlor

Bei den ersten Versuchen⁴⁴⁻⁴⁶⁾, Osmiumchloride durch Erhitzen des Metalls im Chlorstrom zu gewinnen, entstanden neben " schwarzen Krusten " gefärbte Produkte, die später als Oxidhalogenide und Chloridhydrate erkannt wurden. RUFF und BORNEMANN⁴⁷⁾ identifizierten nach eigenen Experimenten unter Verwendung von Chlor, das von Sauerstoff und Wasser gereinigt worden war, die schwarze Substanz als Gemisch von OsCl_3 und OsCl_4 . Ihr Darstellungsversuch von OsCl_3 durch thermische Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ in Chloratmosphäre führte zu einem verunreinigten Produkt, ebenso wie der CHARONNATS⁴⁸⁾ durch Lösen von OsO_4 in HCl und Reduktion der resultierenden Hexachloroosmium(IV)-säure mit Ethanol. KOLBIN, SEMENOV und SHUTOV⁴⁹⁾ konnten nachweisen, daß die Substanz im ersten Fall Stickstoff enthielt, im zweiten Fall Sauerstoff. Sie synthetisierten das Tetrachlorid aus den Elementen in abgeschmolzenen Ampullen und gewannen daraus durch Thermolyse bei 350°C unter Atmosphärendruck OsCl_3 , dessen weiterer Abbau oberhalb 450°C / 1 at zur Bildung des Metalls führte und charakterisierten beide Halogenide durch Pulveraufnahmen. Weitere Untersuchungen bezüglich der thermischen Dissoziation der beiden Chloride in Ampullen und im Chlorstrom gaben Aufschluß über die Standardbildungsenthalpien aus den Elementen und weitere thermodynamische Daten⁵⁰⁾.

Die Existenz des von RUFF und BORNEMANN⁴⁷⁾ aus " OsCl_3 " durch Erhitzen auf 500°C im Vakuum oder bei 350 mm Druck gewonnenen " OsCl_2 " konnte hierbei nicht bestätigt werden. Das oben erwähnte Verfahren der Halogenierung im geschlossenen System wurde modifiziert unter Verwendung von Sulfurylchlorid statt Chlor⁵¹⁾. Eine weitere Darstellungsmethode des Tetrachlorids besteht laut SCHAAP⁵²⁾ in der Thermolyse von Os_2OCl_8 , das durch Überleiten eines Gemischs von Chlor und Sauerstoff über das heiße Metall gewonnen wird, bei 125°C / 5mm.

W. E. BELL und Mitarbeiter⁵³⁾ lieferten den ersten Hinweis auf die Existenz einer valenzgemischten Verbindung von Os(III) und Os(IV), der sie eine Phasenbreite von $\text{OsCl}_{3.9}$ bis $\text{OsCl}_{3.1}$ zuschrieben. $\text{OsCl}_{3.9}$ wurde gewonnen durch Kondensation des Chloriddampfs, der sich über heißem Osmium im Chlorstrom bildete. Die Proben mit niedrigerem Chlorgehalt entstanden durch Erhitzen des $\text{OsCl}_{3.9}$ auf 550°C bei 1 at Chlordruck. Die Pulveraufnahmen des Produkts zeigten große Ähnlichkeit mit denen des CrCl_3 ⁵⁴⁾, wobei Gitterkonstanten von $a = 604 \text{ pm}$ und $c = 1710 \text{ pm}$ für die hexagonale Elementarzelle das Linienmuster des $\text{OsCl}_{3.1}$ gut erklären konnten. Bezüglich der Netzebenenabstände konnte für alle Verbindungen innerhalb dieser Phasenbreite kein Unterschied festgestellt werden, jedoch fehlten auf den Aufnahmen des $\text{OsCl}_{3.9}$ die schwächeren Linien.

SCHÄFER und HUNEKE⁵⁵⁾, die die Systeme Osmium - Chlor und Osmium - Chlor - Sauerstoff mittels Transport im Temperaturgefälle untersuchten, bezweifelten die Existenz einer derartig großen, thermodynamisch stabilen Phasenbreite, sie wiesen der von ihnen synthetisierten Verbindung die Formel $\text{OsCl}_{3.5}$ zu.

Auch Osmiumtetroxid wurde als Ausgangsmaterial für Chloride eingesetzt. Die Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff bei 470° in einer abgeschmolzenen Ampulle führte zu der bereits bekannten "Hochtemperaturmodifikation" des OsCl_4 , die Umsetzung mit Thionylchlorid bei Raumtemperatur oder bei 80° unter Rückfluß zu einer dunkelbraunen Substanz⁵⁶⁻⁵⁷⁾. MACHMER⁵⁷⁾ ordnete dieser "Tieftemperaturmodifikation" des OsCl_4 aufgrund ihres Pulverdiagramms eine kubische Elementarzelle mit einer Gitterkonstante von 995 pm zu und untersuchte die magnetischen Eigenschaften beider Modifikationen, wobei hinsichtlich der "Tieftemperaturmodifikation" Uneinstimmigkeiten mit den Ergebnissen anderer Autoren⁵⁸⁾ auftraten.

Eine Röntgenstrukturuntersuchung an einem Einkristall der Hochtemperaturmodifikation des Tetrachlorids, deren Ergebnisse während der laufenden eigenen Untersuchungen bekannt wurden, enthüllte eine Kettenstruktur ähnlich der des NbCl_4 ⁵⁹⁾, jedoch mit einheitlichen Metall-Metall-Abständen⁶⁰⁾; die in der Einleitung erwähnte Analogie zu $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ist also nicht gegeben.

Ebenfalls ohne Clusterbildung kristallisiert OsCl_5 ⁶¹⁾, das durch Reaktion von OsF_6 mit BCl_3 dargestellt wurde

und dem ReCl_5 ⁶²⁾ isotyp ist; das heißt, die Osmiumatome besetzen ein Fünftel der Oktaederlücken in einer dichtesten Halogenpackung der Folge ABAC, wobei zwei benachbarte Oktaeder eine gemeinsame Kante besitzen.

2.2. System Osmium - Brom

MORAHT und WISCHIN⁶³⁾ stellten 1893 aus wäßriger Lösung eine Substanz dar, der sie die Zusammensetzung eines Hydrats $\text{Os}_2\text{Br}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuschrieben. Beim Erhitzen von Osmium in Bromdampf von Atmosphärendruck beobachteten sie keine Reaktion. Nach den Angaben von SEMENOV und KOLBIN⁶⁴⁾ entstand jedoch unter einem Bromdruck von 20 atm im Temperaturgefälle eine Substanz der Zusammensetzung OsBr_4 , die, wie auf der Grundlage eines nicht veröffentlichten Pulverdiagramms behauptet wurde, kubische Symmetrie besitzen sollte. Geringere Bromdrücke führten zu Bromiden der ungefähren Zusammensetzung $\text{OsBr}_{3.5}$ ⁶⁵⁾. Wurden diese Produkte der Thermolyse bei $400^\circ / 160 \text{ mm}$ unterworfen, entstand eine als OsBr_3 bezeichnete Verbindung⁶⁵⁾. Verfuhr man entsprechend mit einem aus wäßriger Lösung über OsO_4 , HBr und Ethanol gewonnenen " OsBr_4 "⁶⁶⁾, so enthielt das Produkt Verunreinigungen⁶⁵⁾.

2.3. System Osmium - Iod

OsI_3 ist bislang die einzige gesicherte Osmium-Iod-Verbindung; die von FERGUSSON, ROBINSON und ROPER⁶⁷⁾ beschriebenen Iodide OsI und OsI_2 scheinen nicht zu existieren, vermutlich lagen Gemenge von OsI_3 und OsO_2 (bzw. " $\text{OsO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ") vor⁶⁸⁾. Die Existenz des Triiodids wurde dagegen mittels naßchemischer Analysen und Thermogravimetrie nachgewiesen⁶⁸⁾. Das Pulverdiagramm wies auf seine Isotypie mit TiI_3 ⁴¹⁾ hin, es war jedoch anhand dieser Aufnahme keine Entscheidung möglich, ob, wie beim RuBr_3 ⁴²⁾, Paare von Metallatomen auftreten. Voneinander abweichende Angaben liegen bezüglich magnetischer Messungen vor: Die Werte von $\chi(\text{ mol, para }) \cdot 10^6 = 318, 272, 223$ für 90, 195, 295° K⁶⁸⁾ weisen auf erhebliche Wechselwirkungen hin im Gegensatz zu einem Wert von 1371 für 293° K⁶⁷⁾.

3. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM OSMIUM - CHLOR

3.1. Präparatives

Die Verbindungen OsCl_x mit $3 < x < 4$ wurden durch Thermolyse des rhombischen Tetrachlorids gewonnen. Um auch unter höheren Chlordrucken arbeiten zu können, erfolgte die Zersetzung in abgeschmolzenen Ampullen. Variiert wurden das Verhältnis der Masse des eingesetzten Tetrachlorids zum Ampullenvolumen und damit der Chlordruck, die Zersetzungstemperatur und die Abkühlrate, bzw. die Zeit, innerhalb der die Temperatur auf 200° absank (s. Tab. 3.1.).

Nach der Reaktion fand man in der Ampulle je nach den Bedingungen neben Chlor und Osmium wieder zurückgebildetes Tetrachlorid oder eine der oben angegebenen valenzgemischten Verbindungen. Hierbei nahm der Anteil des Metalls mit steigender Reaktionstemperatur und sinkendem Masse/Volumen-Verhältnis zu. Verblieben die Zersetzungsprodukte längere Zeit (mehrere Tage) nach dem Abkühlen in dem Temperaturbereich von $200\text{--}350^\circ \text{C}$, so wurde wieder das rhombische Tetrachlorid zurückgebildet. Bei Temperaturen geringer als 200° verlief die Rückreaktion sehr langsam, bei höheren als 350° waren die valenzgemischten Verbindungen stabiler.

Die äußere Erscheinungsform der einheitlich schwarzen Präparate veränderte sich mit der Abkühlrate. Ein rascher Temperaturabfall (in der Größenordnung von Sekunden) aus dem Bereich oberhalb 700° auf 200° erzeugte vorwiegend

Tab. 3.1. : Versuchsreihe OsCl_x ; geordnet nach dem Verhältnis der eingewogenen Tetrachloridmasse $m(\text{mg})$ zum Ampullenvolumen $V(\text{ml})$

Nr.	m	V	Zers. temp. °C	Abkühl- zeit ^{a)}	Ergebnis (siehe b))
1	500	49	500 ^{c)} 400	120 h	kein Os, siehe b)
2	70	6.5	700	10 sec	siehe b)
3	63	3.5	700	10 sec	siehe b)
4	170	6.7	700	0.5 h	$\text{OsCl}_{3.5}$, Plättchen, Phase 1
5	100	3.1	700	0.5 h	Plättchen u. d)
6	250	6.3	700	5 min	Phase 1
7	125	3.2	700	4 h	Phase 1
8	250	6.2	550	2 h	$\text{OsCl}_{3.5}$, Plättchen
9	150	3.5	700	3 h	Plättchen u. d), Phase 2 Einkristallaufn.
10	158	3.5	700	3 h	Plättchen
11	300	6.3	700	6 h	$\text{OsCl}_{3.6}$, Plättchen, Phase 1
12	200	3.8	700	2 h	Plättchen
13	250	3.7	700	2 h	Plättchen
14	250	3.3	800	5 min	e)
15	250	3.0	700	0.5 h	f)
16	300	3.4	800	2 h	Plättchen
17	301	3.4	700	3 h	$\text{OsCl}_{3.5}$, Plättchen
18	176	1.7	1000	10 sec	e), Phase 3
19	200	1.9	700	2 sec	siehe b)
20	181	1.7	850 300 g)	0.5 h 1 mon g)	OsCl_4 (rhomb. Phase), kein Os
21	215	2.0	580	3 h	Plättchen, Phase 1, Einkrist.aufn.

Forts. Tab. 3.1.

Nr.	m	V	Zers.- temp. °C	Abkühl- zeit ^{a)}	Ergebnis s. b)
22	180	1.6	650	10 sec	h), Phase 3, Diffr. metermess.
23	393	3.1	700	340 h	Rhomb. OsCl_4 , kein Os
24	180	1.4	1000	3 h	Plättchen, Phase 1, Einkrist.aufn.
25	201	1.5	800	2 sec	siehe b)
26	400	2.4	700	2 h	Plättchen, Phase 1
27	272	1.5	700	2 sec	siehe b)
28	500	2.7	700	72 h	Plättchen
29	323	1.6	700	2 sec	siehe b)
30	400	1.9	700	0.5 h	$\text{OsCl}_{3.6}$, f)
31	450	1.9	700	10 min	Plättchen

a) Zeitdauer des Abkühlens auf 200° C

b) Polykristalline Produkte waren immer zugegen; ebenso met. Osmium außer in den drei angegebenen Fällen. Angeführt werden auch Analysenergebnisse, Durchführung von Einkristallaufnahmen, Morphologie der außer dem polykristallinen Material entstandenen Substanzen sowie eindeutig erkannte Phasen.

c) Transport im Temperaturgefälle von 500° nach 400° C während eines Zeitraums von 120 h

d) trigonal verzernte Oktaeder

e) Reihen von Nadeln mit quadratischem Querschnitt

f) Säulen mit quadratischem Grundriß

Forts. Tab. 3.1.

g) Abkühlen von 850° auf 300° in einer Stunde, einmonatiges Tempern bei 300°

h) Nadeln mit dreieckigem Querschnitt

polykristalline Substanz, Nadeln mit dreieckigem Querschnitt, sowie solche, die längs einer Achse in jeweils um 90° verdrehten Reihen angeordnet sind (Phase 3). Geringere Abkühlraten (Größenordnung von Minuten und Stunden) begünstigten das Entstehen von Kristallen in Form von hexagonalen Plättchen und Platten, trigonal verzerrten Oktaedern und Säulen mit quadratischem Querschnitt (Phase 1 und 2).

Die Phasen 1 und 2 sind von 3 anhand des Pulverdiagramms unterscheidbar : Bei 1 und 2 treten manche Reflexe stärker hervor, an einigen Linien ist eine geringfügige Aufspaltung erkennbar. Das Linienmuster einiger Substanzen dieser Art weist diffuse Reflexe auf, die bei niedrigem Θ -Wert mit scharfer Kante beginnen und zu höherem Winkel hin langsam abklingen (Phase 1). Auf den Einkristallaufnahmen von Phase 2 sind schwache, aber scharfe Überstrukturreflexe zu erkennen, die auf den Pulveraufnahmen nicht zu sehen sind.

Entstanden die Kristalle in einer Größe, daß man durch Auslesen aus dem Gemisch mit polykristalliner Substanz und metallischem Osmium eine Masse von mindestens 10 mg gewinnen konnte, und waren sie frei von anhaftendem Metallstaub, so war es möglich, Osmium- und Chlorgehalt nach

einem weiter unten beschriebenen Verfahren zu bestimmen (s.7.2.). Bei den erwähnten Platten ergab sich so für die Verbindung OsCl_x ein Wert von $x = 3.5 \pm 0.1$.

3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Einkristallaufnahmen aller drei Phasen weisen intensitätsstarke Reflexe auf, die einer Elementarzelle entsprechend der des Cadmiumchlorids zugeordnet werden können (Raumgruppe $R\bar{3}m$). Durch zusätzliche diffuse Reflexe, durch schwache, aber scharfe Überstrukturreflexe und geringfügig voneinander abweichende c/a-Verhältnisse unterscheiden sich die drei Phasen. Eine weitere Variation des Reflexmusters ist durch das nicht seltene Vorliegen von Zwillingen gegeben, die eine hexagonale oder nichtrhomboedrische trigonale Symmetrie vortäuschen. Bei der Darstellung einer rhomboedrischen Raumgruppe in einem hexagonalen Koordinatensystem gilt als Bedingung für Nichtauslöschung entweder $-h+k+l=3n$ für das " obverse " Rhomboeder oder $h-k+l=3n$ für das " reverse " Rhomboeder. Durch eine Drehung des Koordinatensystems um 60° sind beide ineinander überführbar. Enthalten die Plättchen um 60° gegeneinander verdrehte Kristallite, so werden die oben erwähnten Symmetrien vorgetauscht. Die sich überlagernden Reflexmuster beider Kristallitsorten lassen jedoch immer noch " Überreste " rhomboedrischer Auslöschungsbedingungen erkennen, z. B. sind die Reflexe hhl oder $h(h+3)l$ mit $l \neq 3n$ nicht vorhanden; für Schichten mit $l = 3n$ fallen beide Bedingungen

zusammen, das Reflexmuster für diese Schichten ist streng rhomboedrisch, d. h. , $h-k = 3m$.

3.2.1. Pulveraufnahmen

Die Netzebenenabstände der valenzgemischten Verbindungen variieren nur sehr wenig bei Änderung von Zusammensetzung oder Abkühlrate. Bei raschem Temperaturabfall entstandene Substanzen tendieren zu geringerem Metallgehalt und etwas kleineren Gitterkonstanten (besonders der hexagonalen c-Achse) und zu einem der kubischen Metrik besser entsprechenden c/a-Verhältnis als langsam abgekühlte. Im ersten Fall treten einige Linien in ihrer Intensität zurück, so daß neben dem diffusen (111) praktisch nur die Reflexe (in kubischer Indizierung für $a = 983.6 \text{ pm}$) 400, 440, 622, 444, 800, 840, 844 usw. auftauchen (Tab. 3.2.); bei Substanzen der letzteren Art findet man im Linienmuster die bereits erwähnten diffusen Reflexe, deren definierter Anfang sich einem zu den hexagonalen Gitterkonstanten $a = 602.8 \text{ pm}$ bzw. $c = 1712.2 \text{ pm}$ gehörenden Pulverspektrum zuordnen läßt (Tab. 3.3.).

Bei Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen wurden an zwei Reflexen Aufspaltungen von $\Delta d/d = 0.0028$ bzw. 0.0041 gefunden (Phase 1 und 2).

Da die Abweichungen von der kubischen Metrik nahe den Fehlergrenzen der Gitterkonstantenbestimmung lag, wurden lediglich zwei a/c- Wertepaare an den Enden der kleinen Bandbreite der Gitterkonstanten stellvertretend herangezogen, nämlich für Phase 3 und für Phase 1 und 2.

Tab. 3.2. : Pulverdiagramm von Substanzen der Phase 3

kub. ^{a)}	hex. ^{b)}	rhe. ^{c)}	θ	θ ^{d)}	Int. ^{d)}	Int. ^{e)}	Int. ^{f)}	Int. ^{g)}
hkl	hkl	hkl	ber.	gef.	gef.	gef.	ber.	ber.
111	101	100	7.8	7.78	5	2	0	261
	003	111						
311	021	11 $\bar{1}$	15.07	15.12	2	1	0	3
	113	210						43
	015	221						43
222	202	200	15.75	15.76	2	1	43	33
	006	222						11
400	024	220	18.27	18.26	10	10	1000	1000
331	211	201	19.98	19.96	2	1	0	17
	205	311						1
	107	322						16
333	303	300	24.03	24.12	2	1	0	21
	125	320						11
	027	331						2
	009	333						0
440	220	20 $\bar{2}$	26.32	26.31	9	8	742	369
	208	422						371
531	131	21 $\bar{2}$	27.62	27.66	3	0	0	12
	223	31 $\bar{1}$						1
	217	421						12
	119	432						12
533	401	31 $\bar{1}$	30.93	30.91	2	0	0	1
	315	410						7
	0111	443						8
622	042	22 $\bar{2}$	31.32	31.3	2	3	52	14
	226	420						14
	0210	442						14
444	404	400	32.89	32.87	5	4	292	218
	0012	444						73

zu Tab. 3.2.

- a) kubische Indizierung für $a = 983.6 \text{ pm}$
- b) hexagonale Indizierung für $a = 695.5 \text{ pm}$, $c = 1703.6 \text{ pm}$
- c) rhomboedrische Indizierung für $a = 695.5 \text{ pm}$, $\alpha = 60^\circ$
- d) Intensitäten und R -Werte des Diffraktometers,
für $\lambda = 154.18 \text{ pm}$ umgerechnet
- e) auf der Guinieraufnahme der Substanz aus Versuch 18
gefundene Intensitäten (Abkühldauer 10 sec)
- f) unter Annahme einer NaCl-analogen Struktur für eine der
Formel $\text{OsCl}_{3.81}$ entsprechenden Metallbesetzung mit
LAZY PULVERIX berechnete Intensitäten
- g) Intensitätsverteilung nach LAZY PULVERIX für die in
3.3. bestimmte Struktur

zu Tab. 3.3. (S. 23)

- h) hexagonale Indizierung für $a = 696.0 \text{ pm}$, $c = 1712.2 \text{ pm}$
- i) hexagonale Indizierung für $a = 348.0 \text{ pm}$, $c = 1712.2 \text{ pm}$
- k) hexagonale Indizierung für $a = 602.8 \text{ pm}$, $c = 1712.2 \text{ pm}$
- l) für $\lambda = 154.18 \text{ pm}$
- m) Diagramm der Substanz aus Versuch Nr. 9, $\lambda = 154.18 \text{ pm}$
Standardisierung mit Bleinitrat
- n) bei Substanz Nr. 9 wurden keine diffusen Gitterstäbe (St)
festgestellt, die R -Werte wurden aus anderen Guinier-
aufnahmen übernommen
- o) unter Annahme einer CrCl_3 -analogen Struktur für eine
der Formel $\text{OsCl}_{3.5}$ entsprechenden Metallbesetzung
mit LAZY PULVERIX berechnete Intensitäten

Tab. 3.3. : Pulverdiagramm von Substanzen der Phase 1 u. 2

hex. ^{h)} hkl	hex. ⁱ⁾ hkl	hex. ^{k)} hkl	$\vartheta^{l)}$ ber.	$\vartheta^{m)}$ gef.	Int. ⁿ⁾ gef.	Int. ^{o)} ber.
003	003	003	7.67	7.79	5	1000
101			7.79			
		100	8.49	8.45	St	185
015			15.01	15.07	6	
113			15.04			
021	101	111	15.05			802
006	006	006	15.67	15.75	2	24
202	012	112	15.73			216
		200	17.18	17.23	St	36
024	104	114	18.23	18.23	10	597
107			19.88	19.90	4	130
205	015	115	19.92			
211			19.96			
		210	23.00	22.90	St	34
009	009	009	23.90	23.88	2	50
027	107	117	23.95			209
125			23.98			
303			24.00			
208	018	118	26.22	26.22	2	269
220	110	300	26.30	26.30	5	376
119			27.50	27.59	6	
217			27.54			
223	113	303	27.59			185
131			27.60			
0111)			30.67	30.90	3	
315			30.87			
401	021	221	30.90			132

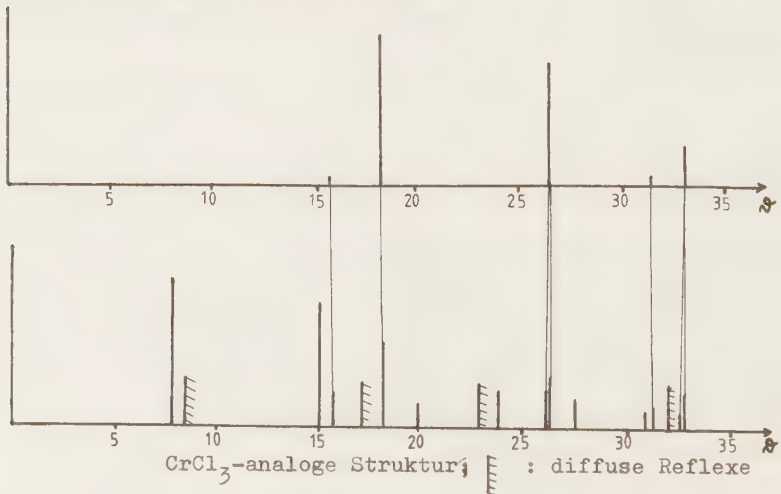
Tab. 3.3 (Fortsetzung)

hex. ^{h)} hkl	hex. ⁱ⁾ hkl	hex. ^{k)} hkl	$\vartheta^{l)}$ ber.	$\vartheta^{m)}$ gef.	Int. ⁿ⁾ gef.	Int. ^{o)} ber.
0210)	1010)	1110)	31.19	31.24	1	75
226	116	306	31.26			44
042	202	222	31.29			48
		310	32.17	32.1	St	16
0012)	0012)	0012)	32.70	32.67	1	61
404	024	224	32.84	32.82	4	138

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 3.1. die beiden Extremfälle gegenübergestellt :

Die Intensitätsverteilung in einem Pulverdiagramm berechnet für eine NaCl-analoge Struktur von $\text{OsCl}_{3.81}$ (Tab. 3.2. f) und für ein CrCl_3 -analoges $\text{OsCl}_{3.5}$ (Tab. 3.3. o)).

Abb. 3.1. : NaCl- analoge Struktur



3.2.2. Einkristallaufnahmen

3.2.2.1. Phase 1

Kristalldaten von $\text{OsCl}_{3.5}$ aus Ansatz 21

Habitus: Hexagonales Prisma mit $c/a = 2$

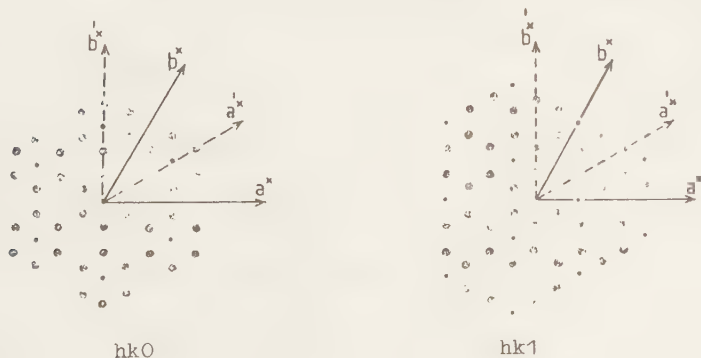
Raumgruppe: $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ (Nr. 166 der Internat. Tabellen⁶⁹⁾)

Gitterkonstanten, berechnet aus 13 standardisierten, der CdCl_2 -Zelle entsprechenden Pulverreflexen:

Hexagonale Aufstellung	Rhomboedrische Aufstellung
$a = 348.0 \pm 0.3 \text{ pm}$	$a = 605.1 \pm 0.6 \text{ pm}$
$c = 1712.2 \pm 1.2 \text{ pm}$	$\alpha = 33.4^\circ \pm 0.2^\circ$
$V = 179.6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 59.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Nach längerem Belichten wurden auf den Filmen diffuse Reflexe sichtbar, und zwar auf den Schnitten parallel zur $a^x - b^x$ -Ebene in Form kreisrunder Wölkchen (Abb. 3.2.), auf den Schichten senkrecht dazu als dunkle Streifen.

Abb. 3.2. : Reziproke Gitterebenen $hk0$ und $hk1$ mit Querschnitten der diffusen Gitterstäbe



Das Auftreten diffuser Gitterstäbe konnte auch bei anderen Trihalogeniden der Platinmetalle beobachtet werden. Im Falle des $\text{IrBr}_3^{70)}$ wurde ihre Existenz auf einen unregelmäßigen Wiederholungsrhythmus in der Schichtenfolge der Metallatome zurückgeführt; im Kristall treten nebeneinander Bereiche mit den Stapelfolgen von $\text{CrCl}_3^{54)}$ und $\text{AlCl}_3^{71)}$ auf. Da die Anordnung innerhalb der Schichten jeweils gleich ist, spricht man von eindimensionaler Lagenfehlordnung⁷²⁻⁷⁵⁾. Um die Wahrscheinlichkeit einer Folge zu bestimmen, ist es notwendig, den Intensitätsverlauf der diffusen Linien zu berücksichtigen, wie es z. B. bei $\text{TaI}_5^{74)}$ geschehen ist.

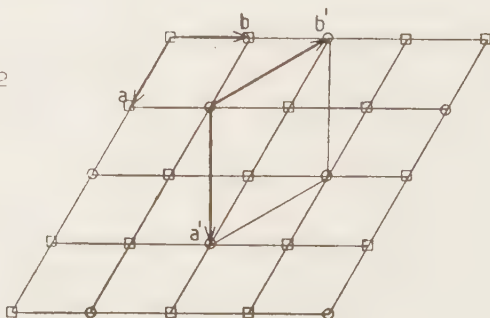
Im Fall der entsprechenden Osmiumchloride resultiert aus der Überlagerung und "Mittelung" der Reflexanteile aller Schichten ein Muster der scharfen Reflexe, das dem des CdCl_2 entspricht. Berücksichtigt man auch die diffusen Reflexe, so werden Anordnungen in den Schichten mit den Basisvektoren a' und b' notwendig, wie in Abb. 3.3 gezeigt (a und b gelten für die CdCl_2 -Struktur).

Abb. 3.3. :

Basisvektoren im CdCl_2

(a, b) und im CrCl_3

(a', b')



Die mit Kreisen bezeichneten Positionen unterscheiden sich nun kristallographisch von den mit Quadraten markierten. Bleiben die ersteren total unbesetzt, so daß in jeder zweiten Schicht ein Drittel der Oktaederlücken frei ist, erhält man das graphitartige Sechseckmuster der Schichten in CrCl_3 oder AlCl_3 , für das nach DORNBERGER-SCHIFF⁷⁵⁻⁷⁶ die Schicht- bzw. Λ -Symmetrie $P(6/m)mm$ gilt. Die zusätzlichen Leerstellen, die das Vorhandensein von Os(IV) bedingt, verteilen sich statistisch auf das Wabenmuster. Es existieren drei Möglichkeiten, die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht in dieser Anordnung zu belegen. Wird hierbei eine bestimmte Stapelfolge bevorzugt (z. B. beim CrCl_3 eine Anordnung mit einer 3_1 bzw. 3_2 -Achse.), so erscheinen auf den diffusen Gitterstäben Knoten. Deren Abwesenheit im vorliegenden Fall weist auf eine völlig regellose Folge der Schichten hin; obendrein ist wegen der relativ großen Querschnittsfläche der Stäbe anzunehmen, daß die Metallatome in unregelmäßiger Art und Weise aus den Zentren ihrer Oktaederlücken ausgelenkt werden, was auf die Bildung von Clustern deuten könnte.

Unter Einbeziehung der diffusen Reflexe erhält man nun die neue Gitterkonstante $a' = 602.8 \text{ pm}$.

Die Aufnahmen eines hexagonalen Plättchens der gleichen Phase wiesen trigonale Symmetrie unter Verletzung der rhomboedrischen Auslöschungsbedingungen auf. Dies wurde so gedeutet, daß es sich bei dem vermessenen Kristall um einen Zwillling der rhomboedrischen Phase handelte.

3.2.2.2. Phase 2

Die Aufnahmen wurden gewonnen von einem trigonal deformierten Oktaeder aus Ansatz 9. Abgesehen davon, daß sie eine sechszählige Achse aufwiesen, die höchstwahrscheinlich durch Zwillingsbildung vorgetäuscht wurde, entsprach das Muster der starken Reflexe dem der Phase 1. Hinsichtlich der Gitterkonstanten war ebenfalls kein merklicher Unterschied festzustellen.

Nach längerem Belichten waren wieder schwache, in diesem Fall jedoch scharfe Reflexe zu erkennen, die eine Verdopplung der Gitterkonstanten a erforderten. Aufgrund ihrer geringen Intensität konnte keine eindeutige Entscheidung hinsichtlich der auch für diese Reflexe geltenden Raumgruppe getroffen werden.

Das Fehlen der diffusen Stäbe gegenüber Phase 1 deutet hin auf eine geordnete Stapelfolge längs der c-Achse; die Verdopplung der Beträge der Basisvektoren würde einen nichtstatistischen Aufbau in Form von trans-OsCl₆-Oktaederketten für eine Verbindung OsCl₄ ermöglichen. Eventuelle zusätzliche Metallatome, einer Formel OsCl_x ($3 < x < 4$) entsprechend, die dann aber statistisch verteilt sein müßten, würden als Bindeglieder zwischen diesen Ketten fungieren.

Anhaftender Osmiumstaub, der nur unter Beschädigung des Kristall zu entfernen war, machte Analysen sowie eine Vermessung mit dem Diffraktometer sinnlos.

3.2.2.3. Phase 3

Während, wie in 3.2.1. erwähnt, auf den Pulverdiagrammen von Verbindungen der Phase 1 und 2 manche Reflexe aufspalteten, was auf einen um den Faktor 1.0043 vom theoretischen Wert $\sqrt{24}$ (Cadmiumchloridzelle) abweichendes c/a-Verhältnis zurückzuführen ist, konnte auf den Guinieraufnahmen der Phase 3 keine solche Aufspaltung festgestellt werden, das heißt, sie besitzt pseudokubische Metrik. Die mit dem Diffraktometer bestimmten Reflexintensitäten einer Nadel mit dreieckigem Querschnitt ließen erkennen, daß statt kubischer rhomboedrische Symmetrie vorlag.

Kristalldaten

Raumgruppe : $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ (Nr. 166 der Internat. Tabellen)

Verfeinerte Gitterkonstanten des Diffraktometers:

Hexagonale Aufstellung	Rhomboedrische Aufstellung
$a = 695.5 \pm 0.9 \text{ pm}$	$a = 695.5 \text{ pm}$
$c = 1703.6 \pm 1.5 \text{ pm}$	$\alpha = 60.0^\circ$
$V = 713.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 237.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

3.3. Erstellung eines Datensatzes

Aufgeklebt wurde eine Kristallnadel ($0.03 \times 0.4 \text{ mm}$), von der im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ in der halben Reflexionskugel insgesamt 1377 Reflexe gemessen wurden. Innerhalb des Scanbereichs ($1.7^\circ + 0.2 \tan \theta$) wurde der Peak mit $0.15^\circ/\text{sec}$ durchfahren, wobei die maximale Scanzahl 2 betrug. Bei einem linearen Massenabschwächungskoeffizienten von 287 cm^{-1} ergaben sich $\mu_{r_{\text{min}}} = 0.9$ und $\mu_{r_{\text{max}}} = 11.5$.

Nach der Mittelung in der rhomboedrischen Aufstellung standen 279 unabhängige Reflexe bei einem inneren Standard von 7.3 % zur Verfügung.

3.4. Modellfindung und Verfeinerung

Das Modell, in dem die Chloridionen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden und das den Metallatomen prinzipiell $7/8$ der Oktaederlücken zur Besetzung freigibt, wurde mit Hilfe von Patterson- und Fouriersynthesen ermittelt. Da bei voller Besetzung der drei möglichen Osmiumlagen lediglich ein Zuverlässigkeitsindex R von 25.6% erreicht wurde und die Formel Os_7Cl_8 ohnehin nicht den Erwartungen entsprach, wurden unter Annahme statistischer Besetzung die site-occupation-Faktoren der Metallatome zur Verfeinerung freigegeben, was ein Absinken des R-Werts auf 5 % bewirkte. Die so gewonnenen Besetzungszahlen entsprachen einem Inhalt der Elementarzelle von 2.1 Osmiumatomen neben 8 Chloratomen und somit einer Formel von $\text{OsCl}_{3.8}$. In Tab. 3.4. sind die Atomkoordinaten, isotropen Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen (sie geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Atom bei den betreffenden Koordinaten anzutreffen ist) aufgeführt, in Tab. 3.5. die wichtigsten Abstände und Winkel.

Tab. 3.4. : Atomkoordinaten (rhomboedrische Aufstellung),
isotrope Temperaturfaktoren U und Besetzungszahlen W . Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	U	W %
Cl 2c	0.2485(3)	0.2485(3)	0.2485(3)	0.0380(10)	100
Cl 6h	0.2433(3)	0.2433(3)	0.7595(4)	0.0365(7)	100
Os 1a	0.	0	0	0.0142(4)	49.4
Os 3e	0	0.5	0.5	0.0528(7)	21.1
Os 3d	0.5	0	0	0.0808(8)	32.3

Tab. 3.5. : Abstände (pm) und Winkel (°) im $\text{OsCl}_{3.8}$

Os1a-Cl6h	239.3(4)	Cl6h-Os1a-Cl6h	89.3(1), 90.7(1), 180
Os3d-Cl6h	244.6(4)	Cl6h-Os3d-Cl6h	86.9(1), 93.1(1), 180
Os3d-Cl2c	244.4(4)	Cl6h-Os3d-Cl2c	89.3(1), 90.7(1)
Os3e-Cl6h	247.4(4)	Cl2c-Os3d-Cl2c	180
Os3e-Cl2c	247.4(4)	Cl6h-Os3e-Cl6h	93.1(1), 86.9(1), 180
		Cl6h-Os3e-Cl2c	90.7(1), 89.3(1)
		Cl2c-Os3e-Cl2c	180
Os-Os (über Oktaederkante verknüpft) 327.5(5) pm			

Tab. 3.6. : Zusammenhang Besetzungszahl und Os-Cl-Abstände d

	Os1a	Os3d	Os3e	Lücke
W %	49.4	32.3	21.1	0
d pm	239.3	244.5	247.4	251.7

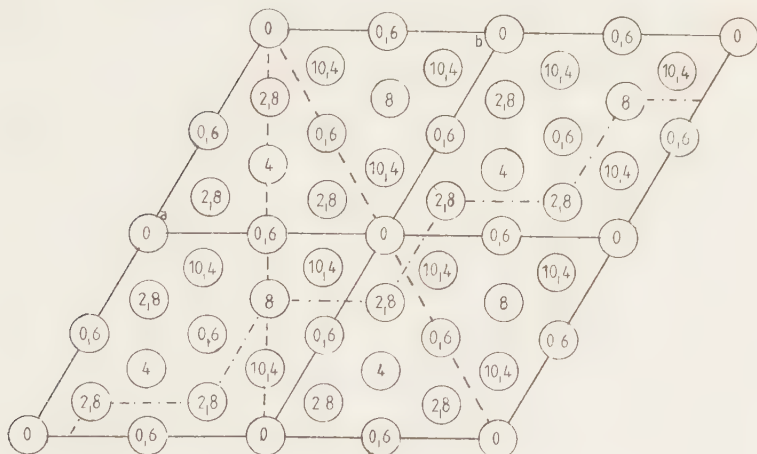
3.5. Diskussion der Struktur der pseudokubischen Phase

Die Chloratome bilden, wie das c/a-Verhältnis von $2.45 = \sqrt{6}$ andeutet, eine kubisch dichteste Packung, in der die Osmiumatome $7/8$ der Oktaederlücken besetzen. Die Oktaederlücken entsprechen den Lagen 1a, 1b, 3e und 3d (rhomboedrische Aufstellung). Dabei wird 1b im Zentrum der Zelle nicht besetzt.

Betrachtet man die Osmium-Chlor -Abstände (Tab. 3.6.), so findet man, daß mit steigender Besetzungszahl die Abstände kürzer werden. An diesem Effekt zeigt sich, daß die ermittelten Abstände keine reellen Größen sind, sondern sich aus der Mittelung unterschiedlicher Osmium-Chlor-Abstände ergeben. Bleibt eine Oktaederlücke unbesetzt, so werden die Halogenatome in Richtung auf die benachbarte besetzte Oktaederlücke verschoben. Nimmt man als Vergleich die Osmium-Chlor-Abstände im rhombischen $\text{OsCl}_4^{60)}$ (226 und 238 pm) und im $\text{K}_2\text{OsCl}_6^{77)}$ (236 pm), so erkennt man, daß erwartungsgemäß alle Abstände scheinbar vergrößert gefunden werden. Aus dem Gesagten folgt, daß die in der Tab. 3.5. aufgeführten Bindungswinkel ebenfalls irrelevant sind, da auch sie durch die Mittelung stark verfälscht werden.

In einer kubisch dichtesten Packung besitzt jede Oktaederlücke mit 12 Nachbaroktaederlücken eine gemeinsame Kante (Abb. 3.3.). In der vorliegenden Struktur bleibt $1/8$ der Oktaederlücken unbesetzt. Die Nachbarschaftsverhältnisse

Abb. 3.3. : Projektion längs c von vier hexagonalen Elementarzellen des $\text{OsCl}_{3.8}$. Angegeben sind die z-Werte der Os-Atome in Einheiten von $1/12$. Für die z-Werte der Cl-Atome ist $\pm 3/12$ zu addieren. Beispiele für cis- und trans-Ketten sind eingezeichnet.



Tab. 3.7. : Über Kanten verknüpfte Nachbarn B von A

B \ A	Os1a	Os3e	Os3d	Lücke
Os1a	-	2	2	-
Os3e	6	4	4	6
Os3d	6	4	4	6
Lücke	-	2	2	-

der Oktaederlücken auf den Positionen 1a, 3e, 3d sind in der Tab. 3.7. zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß die etwa zu 50 % besetzte Lage 1a mit 12 teilweise besetzten Lücken benachbart ist, während die Lagen auf 3e und 3d jeweils an 2 prinzipiell frei bleibende Oktaederlücken angrenzen. Die Oktaederlücken der Lage 1a werden ausschließlich von Chloratomen der Lage 6h begrenzt, während die auf den Lagen 3e und 3d befindlichen von 2 Cl2c und 4 Cl6h umgeben sind. Wie bereits in der Einleitung bemerkt, kann die Zusammensetzung der Verbindung mit dem Osmium-Chlor-Verhältnis von 1 : 3.8 als valenzgemischte Verbindung in drei unterschiedlichen Weisen gedeutet werden:

- a) Vorliegen von Os(III) neben Os(IV) auf unterschiedlichen kristallographischen Lagen mit differenzierter Umgebung (Klasse I, z. B. TlCl_2^{78})
- b) Verteilung der Kationen auf die gleichen kristallographischen Lagen mit nahezu identischer Umgebung (Klasse II, z. B. $\text{Cs}_2\text{SbCl}_6^{79}$)
- c) Bildung eines Clusters (Klasse IIIA)
- d) Identische kristallographische Lagen mit vollständig gleicher Umgebung (Klasse IIIB, z. B. $\text{Na}_x\text{WO}_3^{80}$)

Im vorliegenden Fall kann lediglich Klasse I als unwahrscheinlich gelten, da keine deutlich unterschiedliche Umgebung vorliegt. Lediglich Os1a unterscheidet sich von den Metallatomen auf den anderen Lagen. Für eine Deutung als Os(IV) könnten die verkürzten Os-Cl-Abstände sprechen, jedoch nicht die besonders hohe Zahl von Verknüpfungen des Os1a.

Der Fall einer Clusterbildung kann nur insofern ausgeschlossen werden, daß innerhalb des Clusters mit Sicherheit keine erheblich verkürzten intermetallischen Bindungen auftreten; die Osmium-Osmium-Abstände sind mit 327.5 pm viel zu groß für Metall-Metall-Bindungen. Für ein Herausrücken aus den bei der Strukturbestimmung ermittelten Schwerpunktslagen gibt es keinerlei Hinweise. Falls ein Cluster vorläge, so würde dieser lediglich durch Chlorbrücken zusammengehalten (wie $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}^{16)}$). Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß entweder drei Osmiumatome zu einem $[\text{Os}_3\text{Cl}_3^{\text{i}}\text{Cl}_3^{\text{i}}]\text{Cl}_x^{\text{a}}$ oder vier zu zu einem $[\text{Os}_4\text{Cl}_4^{\text{i}}]\text{Cl}_x^{\text{a}}$ zusammentreten, mit Baugruppen ähnlich, wie sie in den Strukturen von $\text{Nb}_3\text{Cl}_8^{81)}$ oder $\text{PrI}_2^{82)}$ gefunden wurden. Aus der gefundenen statistischen Verteilung der Osmiumatome kann eine ganze Reihe von Modellen entwickelt werden, bei denen sich entweder drei Metallatome auf den 3d-Lagen befinden oder zwei auf 3d und eines auf 3e . Aus der gemittelten Struktur kann das Modell einer Realstruktur für eine oder zwei Elementarzellen entwickelt werden, in dem z. B. jeweils drei Osmiumatome zu einer trigonalen Gruppe zusammentreten. Diese drei Metallatome können entweder der gleichen Lage angehören, z. B. 3d bzw. 3e oder verschiedenen Lagen, z. B. zweimal 3d und 3e oder 1a, 3d und 3e. Ähnlich können tetraedrische Os_4 -Gruppen aus drei $\text{Os}3\text{d}$ und einem $\text{Os}1\text{a}$ oder aus zwei $\text{Os}3\text{d}$ und je einem $\text{Os}3\text{e}$ bzw. $\text{Os}1\text{a}$ konstruiert werden.

Falls Klasse II vorliegt, das heißt, Os(III) und Os(IV) jeweils oktaedrisch koordiniert sind, aber im Falle von Os(IV) verkürzte Os-Cl-Abstände existieren, dann sind die Unterschiede geringer als die Verfälschungen der Abstände durch die statistische Verteilung.

Zur Deutung der Struktur können ebenfalls Modelle entwickelt werden, die einer plausiblen Anordnung innerhalb eines begrenzten Bereichs von wenigen Elementarzellen entsprechen. Ähnlich wie im rhombischen Tetrachlorid⁶⁰⁾ können in einem derartigen Ausschnitt die Osmiumatome so in den Oktaederlücken angeordnet werden, daß ungewinkelte Ketten aus über transständige Kanten verknüpften Oktaedern entstehen. Ebenso können sie so verteilt werden, daß über benachbarte Kanten verknüpfte Oktaeder gewinkelte Ketten bilden, wie in den Strukturen von zahlreichen anderen Tetrahalogeniden (siehe Abb. 3.3.). Für die Entwicklung dieses Modells ist es am zweckmäßigsten, den Bezug zu der pseudokubischen Zelle mit $a = 983.6$ pm herzustellen. Aus dem Pulverdiagramm folgen für diese kubische Zelle als Bedingungen für Nichtauslöschung $4n$ $4n$ $4n$ und $4n+2$ $4n+2$ $4n+2$. Sie führen zur Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und einer der Struktur des Spinells eng verwandten Anordnung der Anionen in einer kubisch dichtesten Packung, bei der die Hälfte der Oktaederplätze mit Kationen besetzt ist. Diese Oktaeder sind mit jeweils zwei weiteren über transständige Kanten zu ungewinkelten Ketten verknüpft, die in der Richtung der sechs Flächendiagonalen durch den Kristallverband verlaufen. Diese Ketten sind in der Struktur des Spinells

zusätzlich durch cisständige Kanten und über Spitzen zu einem Raumnetz verknüpft. Für das Modell einer geordneten Verteilung der Osmiumatome in einer Elementarzelle müssen im Falle von OsCl_4 die Hälfte der Kationenplätze geräumt werden. Hierbei können entweder die Verknüpfungen über die cisständigen Kanten wegfallen unter Bildung einer ungewinkelten Kette wie beim rhombischen OsCl_4 oder aber die transständigen unter Bildung einer gewinkelten Kette. Eine statistische Verteilung läßt beide Möglichkeiten zu, das heißt, innerhalb gewisser Bereiche des Kristallits können beide Kettentypen nebeneinander vorliegen. Die gebrochene Stöchiometrie läßt sich in diesem Fall zwanglos damit erklären, daß ein Oktaeder gleichzeitig zu zwei Ketten gehört, die in verschiedene Richtungen laufen. Ähnlich wie bei den Scherstrukturen der Molybdän- und Nioboxide⁸³⁾ wäre die Nichtstöchiometrie mit einem unterschiedlichen Anteil an Baugruppen des Typs $[\text{OsCl}_{4/2} \text{Cl}_{2/1}] = \text{OsCl}_4$, $[\text{OsCl}_{5/2} \text{Cl}_{1/1}] = \text{OsCl}_{3.5}$ und $[\text{OsCl}_{6/2}] = \text{OsCl}_3$ zu erklären, das heißt, daß entweder isolierte terminale Chloratome am OsCl_6 -Oktaeder verbleiben oder aber alle Halogenatome zur Verknüpfung herangezogen werden.

Abgesehen davon, daß in der beschriebenen Struktur die Tetraederlücken unbesetzt bleiben und mehr als die Hälfte der Oktaederlücken prinzipiell besetzbar sind ($3/4$ der beim Spinell noch freien Hälfte der Oktaederlücken können besetzt werden), ähnelt sie der des Spinells. Da, wie später noch diskutiert wird, die sich zunächst aus dem Gaszustand abscheidende Phase nicht nur kubische Metrik,

sondern wahrscheinlich auch selbige Symmetrie besitzt, wurde untersucht, ob eventuell ein Spinellzwilling diese Struktur erzeugt haben könnte. Zu diesem Zweck wird das Kristallgitter zweckmäßigerweise in einem anschaulicheren orthogonalen Koordinatensystem beschrieben, dessen Ursprung mit dem der rhomboedrischen Zelle zusammenfällt und in dem die rhomboedrischen Basisvektoren die Werte $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ besitzen. Dreht man den Spinellwürfel um eine Achse parallel zu $[0 0 1]$ durch $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ dreimal um 90° und gewichtet die jeweiligen Abbildungen verschieden, so entsteht das Modell des Vierlings. Bei dieser Operation, die z. B. beschrieben werden kann durch

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

handelt es sich jedoch nicht um eine kristallographische Operation im üblichen Sinn, da die durch die Drehung ineinander übergeführten Teilwürfel nach den Ergebnissen der Röntgenanalyse größtmäßig nicht übereinstimmen. Zwar wurde kubische Metrik gefunden, die Intensitäten entsprechen jedoch der Raumgruppe $R\overline{3}m$.

Die dichtest gepackten Chloridionen werden aufeinander abgebildet; die Superposition der Osmiumatome hat zur Folge, daß die unbesetzten Lagen der Ausgangsstruktur ebenfalls zum Teil besetzt werden. In Tab. 3.8. ist für alle 32 Oktaederlücken des oben erwähnten Würfelausschnitts der Besetzungsanteil des jeweiligen Kristallits A, B, C und D aufgelistet, wobei sich a, b, c und d zueinander wie die

Tab. 3.8. : Besetzungsanteile der Kristallite A, B, C und D und ihre Summe Σ bezüglich der Oktaederlücken

Lücke	A	B	C	D	Σ	Lücke	A	B	C	D	Σ
0 0 0	a	b	c	d	g_1	0 0 1/2					-
1/2 0 0					-	1/2 0 1/2	a	b	c	d	g_1
1/4 1/4 0	a		c		g_2	1/4 1/4 1/2		b		d	g_3
3/4 1/4 0		b		d	g_3	3/4 1/4 1/2	a		c		g_2
0 1/2 0					-	0 1/2 1/2	a	b	c	d	g_1
1/2 1/2 0	a	b	c	d	g_1	1/2 1/2 1/2					-
1/4 3/4 0		b		d	g_3	1/4 3/4 1/2	a		c		g_2
3/4 3/4 0	a		c		g_2	3/4 3/4 1/2		b		d	g_3
1/4 0 1/4	a			d	g_2	1/4 0 3/4		b	c		g_3
3/4 0 1/4		b	c		g_3	3/4 0 3/4	a			d	g_2
0 1/4 1/4	a	b			g_2	0 1/4 3/4			c	d	g_3
1/2 1/4 1/4			c	d	g_3	1/2 1/4 3/4	a	b			g_2
1/4 1/2 1/4		b	c		g_3	1/4 1/2 3/4	a			d	g_2
3/4 1/2 1/4	a			d	g_2	3/4 1/2 3/4		b	c		g_3
0 3/4 1/4			c	d	g_3	0 3/4 3/4	a	b			g_2
1/2 3/4 1/4	a	b			g_2	1/2 3/4 3/4			c	d	g_3

Volumenanteile verhalten und die Summe 1 ergeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bleiben einige Oktaederplätze prinzipiell frei, die restlichen werden derart besetzt, daß z. B. bei einem unterschiedlichen Anteil a ($b = c = d$) drei Typen unterschiedlich besetzter Oktaederlücken entstehen, wie es bei der untersuchten Struktur tatsächlich der Fall ist. Plausiblerweise ist die $[111]$ -Achse des Kristallits A längs der Achse der Kristallnadel orientiert, die $[111]$ -Achsen der gleichberechtigten Kristallite B, C und D schneiden diese im Tetraederwinkel. In Tab. 3.8. ist die Summe der Anteile für diesen Fall aufgeführt, wobei $g_1 = a+3b$, $g_2 = a+b$ und $g_3 = 2b$. Dieses Modell weist das gleiche

Besetzungsmuster auf wie die beschriebene Struktur, durch Kombination der vier Kristallite erhält man also die rhomboedrische Zelle. (Os1a befindet sich in den Lücken mit g_1 , Os3d in solchen mit g_2 und Os3e in solchen mit g_3). Bei einem quantitativen Vergleich der Besetzungszahlen muß berücksichtigt werden, daß die prinzipiell zur Verfügung stehende Hälfte der Oktaederlücken nicht vollständig besetzt ist. Die Beiträge der Kristallite zur Besetzung einer Oktaederlücke müssen also noch gemäß der Wahrscheinlichkeit w der Besetzung korrigiert werden, so daß gilt:

$$\begin{array}{ll} (1) \quad g_1 = (a+3b) \cdot w & (3) \quad g_2 = 2bw \\ (2) \quad 1 = a+3b & (4) \quad g_3 = (a+b) \cdot w \end{array}$$

Bei der Freigabe der Besetzungszahlen stellten sich die Werte $g_1 = 0.494$, $g_2 = 0.323$ und $g_3 = 0.211$ ein (Tab. 3.4.). Mit dem Modell eines unverzwilligten Kristalls resultierte hieraus eine Formel von $\text{OsCl}_{3.8}$ (s. 3.4.). Im Falle des eben beschriebenen Zwillingsmodells ergibt sich aus (1) und (2) $w = 0.494$, also $\text{Os}_{0.494}\text{Cl}_2$, bzw. OsCl_4 oder mit (2), (3) und (4) $w = 0.534$, also $\text{Os}_{0.534}\text{Cl}_2$, bzw. $\text{OsCl}_{3.75}$.

In der bestimmten Struktur existieren zwei verschiedene, parameterbehaftete Chlorlagen. Wenn beide aus der einzigen Chlorlage der Spinellstruktur (32e) hervorgehen, sollten sie in einer festen Beziehung zueinander stehen. Die aus den Koordinaten von Cl2c berechnete Position von Cl6h liegt bei (0.2485 0.5015 0.5015) statt bei (0.2433 0.5014 0.5014), bezogen auf das orthogonale Koordinatensystem.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{kub.}} = 1/2 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{rhomboed.}}$$

Falls das Modell zutrifft, werden in der Spinellzelle folgende Koordinaten besetzt:

Os16c 0 0 0

Cl32e 0.2485 0.2485 0.2485

Die Gitterkonstante der kubischen Zelle beträgt $a = 983.6 \text{ pm}$.

3.6. Diskussion des Systems Osmium-Chlor

Dampfdruckuntersuchungen am System Osmium-Chlor zeigten, daß in der Gasphase im wesentlichen die Moleküle OsCl_x mit $x = 2-4$ enthalten sind⁵³⁾. Über dem festen Halogenid scheint OsCl_4 die vorherrschende Spezies zu sein, deren Partialdruck jedoch bei Temperaturen oberhalb 570° , wo metallisches Osmium die stabile kondensierte Phase darstellt, zugunsten der Partialdrucke von OsCl_2 und OsCl_3 abnimmt.

Entsprechend den eigenen Untersuchungsergebnissen ist anzunehmen, daß beim Abkühlen des Systems Osmium-Chlor aus der Gasphase je nach der Abkühlrate bzw. der damit gegebenen Möglichkeit für das Produkt, einen geordneten Kristallzustand aufzubauen, verschiedene Phasen entstehen, denen eine kubisch dichteste Packung der Chloratome zugrunde liegt. Die Metallatome können sich im Prinzip in tetraedrischer Umgebung anlagern (OsCl_2 im Gaszustand ist nach Berechnungen von CHARKIN und DYATKINA⁸⁴⁾ rechtwinklig gebaut, die Deformation zum Tetraederwinkel dürfte jedoch ohne Schwierigkeiten möglich sein, zumal eine Veränderung der Elektronenkonfiguration stattfindet), worauf dann

im Festzustand ein Platzwechsel in Lücken mit Sechserkoordination stattfinden muß oder sogleich in oktaedrischer Umgebung.

Die sich beim Abscheiden aus dem Gaszustand bildende und durch rasches Abkühlen stabilisierte Phase ist kubisch, wobei im Pulverdiagramm lediglich die Reflexe $2n\ 2n\ 2n$ vorhanden sind (bezogen auf $a = 983.6\text{ pm}$) und enthält gleichmäßig über alle Oktaederlücken verteilte Osmiumatome. Dies läßt eine Struktur entsprechend dem NaCl-Typ vermuten, mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und der Zellkonstante $a = 491.8\text{ pm}$.

Längere Verweilzeit in einem Temperaturbereich, der den Osmiumatomen die Diffusion durch die Chloridschichten ermöglicht, scheint den Aufbau eines Schichtengitters zu begünstigen. Als eine auf dem Übergang vom Raumnetz mit gleichmäßig statistisch verteilten Metallatomen zur Schichtenstruktur abgefangene Struktur könnte die in 3.4. bestimmte ebenfalls betrachtet werden. Sei es, daß man sie aus sich kreuzenden cis- und trans-Ketten oder aus Clustern zusammengesetzt denkt, eine gewisse Tendenz zur Bildung ungleichmäßig besetzter (abwechselnd zu 24 und 28 %) Schichten tritt bereits hier auf. Untersucht man das Modell des Spinellzwillings in dieser Hinsicht, so findet man in dessen einzelnen Kristalliten die Schichten abwechselnd zu 13 und 38 % besetzt, im Gegensatz zum " echten " Spinell mit 25 und 75 %.

In den hexagonalen, leicht spaltbaren Plättchen und Platten der Zusammensetzung $\text{OsCl}_{3.5}$ hat man die Endstation des Übergangs zur Schichtenstruktur vor sich. Ihre Pulveraufnahmen sind denen des CrCl_3 sehr ähnlich⁵³⁾, so daß wahrscheinlich ein isostruktureller Aufbau mit Metallatom-unterschub vorliegt. In der Bezugsstruktur sind zwei Drittel der Oktaederlücken jeder zweiten Schicht derart besetzt, daß jeder OsCl_6 -Oktaeder drei Kanten mit Nachbar-oktaedern gemeinsam hat.

Die durch Reduktion des Tetroxids mit Thionylchlorid gewonnene " Tieftemperaturmodifikation " des OsCl_4 ⁵⁶⁻⁵⁸⁾ besitzt das gleiche Pulverdiagramm wie die durch Thermolyse des rhombischen OsCl_4 , der sog. Hochtemperaturmodifikation, dargestellten Verbindungen OsCl_x ($3 < x < 4$). Aufgrund der relativ diffusen Reflexe der bei Temperaturen geringer als 90° entstandenen Substanz konnte keine Zuordnung zu einer der erwähnten Phasen getroffen werden. Die Analysenergebnisse^{56,58)} lassen vermuten, daß es sich um eine dem OsCl_4 stöchiometrisch nahestehende Substanz handelt.

4.

UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM OSMIUM-BROM

4.1.

Umsetzung der Elemente

Die Synthese von Osmiumbromiden im Temperaturgefälle bei ca. 600° führte zu einem polykristallinen Produkt⁶⁴⁾. Dieses, wie Analysen ergaben, Osmiumtetrabromid besitzt nach den Angaben von SEMENOV und KOLBIN kubische Symmetrie, was aus Pulverdaten abgeleitet wurde. In den Aufnahmen selbst gewonnener Produkte waren außer den entsprechenden Reflexen jedoch noch weitere, schwächere vorhanden, wobei das Muster dem der Diagramme von trigonalen Strukturtypen des Systems Osmium-Chlor glich. Eine Indizierung (Tab. 8.1.) war möglich unter Zugrundelegung einer hexagonalen Zelle mit den Abmessungen

$$a = 367.2 \pm 0.3 \text{ pm} \quad c = 1812.6 \pm 1.7 \text{ pm} \quad V = 211.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3.$$

Dies entspricht der Metrik einer CdCl_2 -Zelle, die Rhomboederbedingung ist jedoch nicht erfüllt. Auf dem Pulverdiagramm war kein Hinweis auf eine Überstruktur, das heißt, eine Verdrei- oder Vervierfachung des Zellvolumens zu erkennen. Die c/a-Aufspaltung ist mit einer Abweichung von 1.0076 vom idealen Wert $\sqrt{8}$ größer als die der Chlorverbindungen.

Es besteht die Möglichkeit, daß die selbst hergestellten Verbindungen einen geringeren Bromgehalt besitzen als der Formel OsBr_4 entspricht; das, wie Guinieraufnahmen zeigten, zusätzlich enthaltene metallische Osmium machte Analysen

sinnlos. Zum Zwecke weiterer Untersuchungen wurde also die Darstellung von Einkristallen notwendig.

4.2 Einkristalldarstellung durch Transportreaktion mit Brom und Osmiumbromid

4.2.1. Versuch 1

Der Ansatz gemäß 7.2.2.1 enthielt nach der Umsetzung neben polykristallinem Material schwarze Nadeln und Plättchen, die sich, wie anhand von Gandolfiaufnahmen festzustellen war, auch in ihrem Pulvermuster unterschieden. Während sich die dünnen Nadeln an der Luft langsam verformten, waren die Plättchen stabiler, so daß ein Satz von Einkristallaufnahmen gewonnen werden konnte.

Kristalldaten

Habitus: schwarze hexagonale Plättchen

Raumgruppe: $P6_3/mmc - D_{6h}^4$ (Nr. 194 der Int. Tab.)

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 14 indizierten Reflexen einer Gandolfiaufnahme (s. Tab. 8.2.) :

$$a = 1121.7 \pm 1.5 \text{ pm}$$

$$c = 1780.1 \pm 1.9 \text{ pm}$$

$$V = 1939.6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Bemerkenswerterweise fehlen die Schichten, für die $l = 6n \pm 1$. Eine mögliche Deutung für diese Tatsache, sowie auch für den scheinbaren Widerspruch zwischen dem Vorliegen der Lauegruppe $6/mmm$ einerseits, die eine kubisch dichteste Packung der Bromidionen ausschließt

und der Translationsperiode längs c von 1780 pm andererseits, die typisch für kubisch dichteste Packungen ist, könnte folgendermaßen lauten:

Die Anionen bilden eine hexagonal dichteste Packung mit einer c -Translationsperiode von $c_0/3$, die für das Zustandekommen der Schichten mit $l = 3n$ verantwortlich ist. Die Metallschichten sind nicht vollständig besetzt, es bieten sich somit mehrere Möglichkeiten zur Anordnung der Kationen. Besitzen diese Schichten, einschließlich eventueller Leer-schichten, auf deren Existenz der blättrige Kristallbau deuten könnte, die Translationsperiode $c_0/2$, die im reziproken Gitter die Schichten mit $l = 2n$ erzeugt, so resultiert daraus das kleinste gemeinsame Vielfache c_0 und das beobachtete Fehlen von Schichten mit $l = 6n \pm 1$. Man könnte diese Anordnung als Überstruktur des BiI_3 -Typs bezeichnen.

Wegen nicht zu beseitigender Aufwachsungen wurde auf eine Vermessung am Diffraktometer verzichtet.

4.2.2. Versuch 2

Bei einem weiteren Versuch, Einkristalle von Osmiumbromiden zu gewinnen, konnten wieder dünne Nadeln isoliert werden, die jedoch ein anderes Pulvermuster bzw. andere Gandolfiaufnahmen lieferten als diejenigen aus 4.2.1., sowie Pyramiden, die sich parallel zur Grundfläche spalten ließen. Von letzteren wurden Einkristallaufnahmen angefertigt.

4.2.3. Kristalldaten, Intensitätsmessung und
Erstellung eines Datensatzes

Habitus: schwarze, hexagonale Pyramiden
Raumgruppe: $P\bar{3}1c - D_{3d}^2$ (Nr. 163 der Internat. Tab.)
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 10 standardisierten
Pulverreflexen (s. Tab. 8.3.) :

$$a = 635.8 \pm 0.5 \text{ pm}$$

$$c = 1201.8 \pm 1.5 \text{ pm}$$

$$V = 420.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Die Messung erfolgte an einer der oben erwähnten Pyramiden mit einer Höhe von $1/10$ mm und einer Basisseitenlänge von $4/100$ mm ; der lineare Massenabschwächungskoeffizient wurde zu 319 cm^{-1} berechnet. Die Intensitätsmessung am Einkristalldiffraktometer mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung lieferte 1086 Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 18^\circ$ in der halben Reflexionskugel. Die Meßgeschwindigkeit innerhalb des Scanbereichs von $1.3^\circ + 0.2 \tan \theta$ betrug $0.1^\circ/\text{sec}$ mit der maximalen Scanzahl 12. Nach der Mittelung standen 145 unabhängige Reflexe für die Strukturverfeinerung zur Verfügung (Innerer Standard: 7.4%).

4.2.4 Modellfindung und Strukturverfeinerung

In dem Modell, das mit Patterson- und Fourier-Synthesen gefunden wurde, besetzt Brom eine allgemeine, zwölfzählige Lage, den Osmiumatomen können drei zweizählige Lagen zugeordnet werden. Nach der Freigabe der Besetzungsfaktoren stellten sich diese auf Werte ein, die einer Zusammen-

setzung gemäß $\text{OsBr}_{3.53}$ bzw. 3.4 Osmiumatomen je Elementarzelle entsprechen. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome führte zu einem Zuverlässigkeitsindex $R = 0.4\%$ bei 16 freien Parametern, wobei die Besetzungsfaktoren auf den Werten fixiert wurden, die sich vorher eingestellt hatten. Tab. 4.1. enthält die Atomkoordinaten und Besetzungszahlen, Tab. 4.2. die anisotropen Temperaturfaktoren und Abb. 4.1. eine Projektion der Elementarzelle dieser Verbindung längs der c-Achse.

4.2.5. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Bromidionen bilden annähernd eine hexagonal dichteste Packung, in der die auf drei Lagen verteilten Metallatome die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht (auf $z = 1/4$ bzw. $3/4$) zu 56.6% besetzen. Die Bromidschichten sind aus ihren " idealen " Lagen von $z = 1/8, 3/8, 5/8$ und $7/8$ jeweils in Richtung der ihnen benachbarten Osmiumschicht verschoben, des weiteren rücken die Bromidionen auf diejenigen Zentren der Oktaederlücken zu, die mit größerer Wahrscheinlichkeit von Metallatomen besetzt werden, bzw., der Anteil der verkleinerten, weil mit positiven Ionen belegten Lücken nimmt bei der Mittelung der Abmessungen aller Oktaeder gleicher Lage zu. Eine Translation um $c/2$ überführt $\text{Os}2a$ in $\text{Os}2a$, $\text{Os}2c$ aber in $\text{Os}2d$; die Tatsache, daß die beiden letzteren Positionen unterschiedliche Besetzungsfaktoren besitzen und die daraus folgende Verzerrung der Bromidschichten macht die Einführung der Raumgruppe $F\bar{3}1c$

Tab. 4.1. : Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren

Atom	x	y	z	W %
Os2a	0	0	1/4	49.2
Os2c	1/3	2/3	1/4	38.4
Os2d	2/3	1/3	1/4	82.8
Br12i	0.3390(7)	0.3277(7)	0.3681(3)	100

Tab. 4.2. : Anisotrope Temperaturfaktoren des OsBr_{3.5}

Atom	U ₁₁ U ₁₂ U ₁₃	U ₂₂ U ₂₃	U ₃₃
Os2a	0.0534(54) 0.0267(27) 0	0.0534(54) 0	0.0390(50)
Os2c	0.0736(80) 0.0368(40) 0	0.0736(80) 0	0.0376(65)
Os2d	0.0076(22) 0.0038(11) 0	0.0076(22) 0	0.0199(25)
Br12i	0.0310(24) 0.0190(20) 0.0009(21)	0.0304(24) -0.0013(21)	0.0459(21)

Abb. 4.1. : Projektion der Elementarzelle von $\text{OsBr}_{3.5}$
längs c (Br-Auslenkung überbetont)



Tab. 4.3. : Die wichtigsten Abstände (pm) und Winkel (°)
in der Struktur des $\text{OsBr}_{3.5}$

Os2a-Br	255.1(4)	Br-Os2a-Br	86.0(2), 90.0(2)
Os2c-Br	259.6(4)	Br-Os2c-Br	93.0(1), 86.1(2), 88.0(1)
Os2d-Br	250.6(4)	Br-Os2d-Br	91.1(1), 89.9(1), 87.9(1)

Br-Br-Abstände innerhalb einer Schicht :

357.8(7), 376.5(7)

Br-Br-Abstände zwischen zwei Schichten mit Metall-

zwischenschicht : 347.9(7), 360.8(8), 354.3(7)

Br-Br-Abstände zwischen zwei Schichten ohne Metall-

zwischenschicht : 381.4(6), 381.6(7)

Längen der Normalen zwischen den Bromidschichten :

238.9 und 317.0

sowie der Vierschichtenpackung ABA`B` statt der normalen hexagonalen Doppelschichten notwendig.

In Tab. 4.3. sind die wichtigsten Abstände und Winkel aufgelistet; infolge der vorliegenden Statistik erhält man lediglich gemittelte Werte.

Die Struktur ist von der Schichtenstruktur des CdI_2 ableitbar, in der alle Metallatome die gleichen Lagen besetzen (O O O (1a) in $P\bar{3}m$). Eine Aufspaltung im Verhältnis 2:1, z. B. durch unterschiedliche statistische Besetzung, in der in Abb. 3.3. gezeigten Art und Weise erfordert den Übergang in die Raumgruppe $P\bar{3}1m$ und um den Faktor $\sqrt{3}$ längere Gitterkonstanten a' und b' , wobei die Metallatomlagen O O O (1a) und $1/3 \ 2/3 \ 0$ bzw. $2/3 \ 1/3 \ 0$ (2c) entstehen. Eine weitere Aufspaltung der letzteren derart, daß sie längs der c-Achse alternierend besetzt werden, führt zur Raumgruppe $P\bar{3}1c$ mit verdoppelter Gitterkonstante c.

4.3. Einkristalldarstellung durch Transportreaktion mit Brom und Osmiumtriiodid

4.3.1. Präparatives

Bei der Umsetzung von Osmiumtriiodid mit elementarem Brom fand vollständiger Halogenaustausch statt. Reaktionszeiten von sechs Wochen ergaben ein polykristallines Produkt, dessen Pulveraufnahmen mit denen des in 4.1. beschriebenen, aus den Elementen gewonnenen Materials übereinstimmten. Beendete man den Versuch nach drei Wochen, traten neben polykristalliner Substanz Nadeln auf, die auf der

Explorerkamera und am Diffraktometer untersucht wurden.

4.3.2. Kristalldaten, Intensitätsmessung und Gewinnung eines Datensatzes

Habitus : schwarze Nadeln

Raumgruppe : $P6_3/mcm - D_{6h}^3$ (Nr. 193 der Internat. Tab.)

Gitterkonstanten des Diffraktometers:

$$a = 1274.4 \text{ pm}$$

$$c = 608.2 \text{ pm}$$

$$V = 855.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Pulverdiagramm s. Tab. 8.4.

Für die Diffraktometermessung wurde eine Nadel der Abmessungen $0.008 \times 0.07 \text{ mm}$ aufgeklebt. Mit einem linearen Massenabschwächungskoeffizienten von 311.3 cm^{-1} ergab sich für $\mu_{r_{\min}}$ 0.25 und für $\mu_{r_{\max}}$ 2.2 . Die Peaks wurden innerhalb des Scanbereichs von $1^\circ + 0.2 \tan \theta$ mit $0.1^\circ/\text{sec}$ überstrichen (maximale Scanzahl 12). Im Bereich $2^\circ < 2\theta < 16^\circ$ lieferte die Messung in vier Oktanten 1500 Reflexe, die nach dem Mitteln einen Satz von 176 unabhängigen Reflexen mit einem inneren Standard von 6.8 % stellten.

4.3.3. Modellfindung und Verfeinerung

In Übereinstimmung mit den Peaks von Patterson- und Fourier-synthesen wurden zunächst drei Bromlagen (12j und zweimal 6g) und zwei Osmiumlagen (12i und 6f) besetzt. Nach der Freigabe der Besetzungsfaktoren der Osmiumatome stellten

sich diese auf Werte ein, die einer Zusammensetzung gemäß $\text{OsBr}_{3.24}$ entsprachen. Der Zuverlässigkeitsindex R betrug 21.5 % bei 11 freien Parametern. Eine Verschiebung des Koordinatenursprungs lieferte ein zweites Modell mit 12 potentiellen Osmiumplätzen statt 18 zuvor. Die Freigabe der Besetzungsfaktoren für die Metallatome ergab einen Inhalt von 7.0 Metallatomen je Elementarzelle bzw. eine Formel von $\text{OsBr}_{3.41}$ sowie einen R-Wert von 19.4 % bei 11 freien Parametern (wie bei Modell 1 isotrop gerechnet). Tab. 4.4. enthält die Ortsparameter beider Modelle, Abb. 4.2. zeigt die Projektionen der Elementarzelle längs c. Des weiteren wurde untersucht, welche Auswirkungen das Splitten und die Erhöhung der Zähligkeit von Anionen- und Kationenpositionen hatte, um eventuelle Auslenkungen der Teilchen aus ihren idealen Lagen berücksichtigen zu können. Ebenso erfolglos blieben die Überprüfungen, ob die azentrischen Raumgruppen $P6_3$ oder $P\bar{3}c2$ vorliegen könnten oder ob die hexagonale Symmetrie durch Verzwillingung, nämlich durch jeweils um 120° gegeneinander verdrehte rhombische Systeme erzeugt würde (s. 5. System Osmium-Iod).

4.3.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Den statistisch verteilten Osmiumatomen stehen im Prinzip drei Viertel (Modell 1) oder die Hälfte (Modell 2) der Oktaederlücken einer hexagonal dichtesten Anionpackung zur Verfügung, wobei die grundsätzlich unbesetzten Plätze Röhren längs c bilden. Im Gegensatz zu der in 4.2.5. beschriebenen Struktur

Tab. 4.4. : Atomkoordinaten und Besetzungswahrscheinlichkeiten für OsBr_x gemäß 4.3.3.

Modell 1

Atom	x	y	z	W %
Br6g	0.1566(19)	0	1/4	100
Br6g	0.3251(16)	0	3/4	100
Br12j	0.1460(18)	0.4876(18)	1/4	100
Os6f	1/2	0	0	78.0
Os12i	0.1569(12)	0.3139(24)	0	22.8

Modell 2

Atom	x	y	z	W %
Br6g	0.1504(24)	0	1/4	100
Br6g	0.3379(37)	0	3/4	100
Br12j	0.1646(11)	0.5053(11)	1/4	100
Os4d	1/3	2/3	0	59.0
Os6f	1/2	0	0	58.0
Os2b	0	0	0	59.4

sind in diesem Falle alle Schichten gleichmäßig besetzt. Der Aufbau ist von dem des Nickelarsenids ableitbar, dessen Raumgruppe $P6_3/m\ 2/m\ 2/c$ durch eine Drehung um 30° unter Volumenverdreifachung der Elementarzelle in $P6_3/m\ 2/c\ 2/m$ übergeht. Diese " Pseudozelle " der TiI_3 -Struktur⁴¹⁾ würde prinzipiell die Stöchiometrie MX_3 durch Besetzung der Lage 2b mit M und 6g mit X ermöglichen, jedoch weichen alle

Abb. 4.2. : Projektionen der Elementarzelle des OsBr_x
gemäß 4.3.3. längs c



Modell 1

Modell 2

○ Br auf $1/4$ ⊗ Br auf $3/4$ ■ Os auf 0 und $1/2$

bekannten Verbindungen dieses Strukturtyps unter Verdoppelung der Gitterkonstanten a und b von diesem starren Modell ab. Diese " ideale Überstrukturzelle " bietet jedoch immer noch relativ wenige Ausweichmöglichkeiten, z. B. sind die Anionen auf die z -Werte von $1/4$ und $3/4$ fixiert, so daß ein weiterer Übergang auf Untergruppen erklärbar wird. In Frage kämen hierfür die Raumgruppen $P6_3/m$ (Laue-Gruppe $6/m$); $P6_322$, $P6_3cm$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}c2$ (Laue-Gruppe $6/m\ 2/m\ 2/m$); $P\bar{3}2/c\ 1$ und $P\bar{3}12/m$ (Laue-Gruppe $\bar{3}m$)⁸⁵⁾. Auch sind Fälle bekannt, wie z. B. beim RuBr_3 ⁴²⁾, wo die der hexagonalen " Pseudozelle " entsprechende rhombische Zelle ($P2/m\ 2/c\ 2/m$, verdoppeltes Volumen), in der das Metallatom einen z -Parameter besitzt, infolge Drillingsbildung die oben erwähnte Überstruktur vortäuscht. Die sich von der Nickellarsenidzelle unmittelbar ableitende

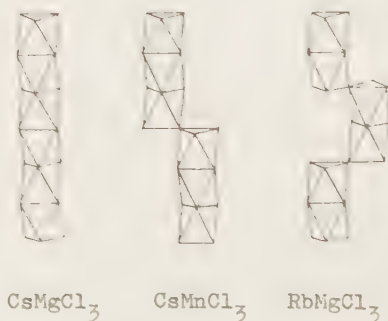
rhombische Zelle würde eine nichtstatistische Verteilung von Metallatomen lediglich für Verbindungen des Typs MX ermöglichen.

Bei der Mittelung in der Raumgruppe $P6_3/m$ cm traten keine auffälligen Widersprüchlichkeiten auf, jedoch können die Abweichungen in den Reflexintensitäten, die durch geringfügige Verschiebungen von Atomen aus den idealen Lagen entstehen, in der Größenordnung der Standardabweichungen liegen, zumal infolge der geringen Kristallabmessungen die Reflexe schwach, die Meßfehler also relativ groß waren. Auf eine weitere Verfeinerung wurde daher verzichtet.

Ein auffälliger Unterschied zur TiI_3 -Struktur ist bereits an diesem Näherungsmodell zu erkennen:

Im ersteren laufen gegeneinander isolierte, eindimensional unendliche Ketten aus flächenverknüpften Oktaedern parallel zur c-Achse. Die entsprechenden Lagen sind im vorliegenden Modell 2 ebenfalls, wenn auch unvollständig besetzt (2b und 6f), so daß ebenfalls Kettenabschnitte gebildet werden können. Zusätzlich ist auch die Lage 4d statistisch

Abb. 4.3. : Strukturen
mit
Kettenabschnitten



besetzt, so daß Verknüpfung über Kanten oder Ecken mit den Oktaedern um Os6a stattfinden kann und möglicherweise Strukturelemente auftreten wie im RbMgCl_3 , wo Paare flächenverknüpfter $\text{MgCl}_{6/2}$ -Oktaeder untereinander eckenverknüpft sind, oder wie im CsMnCl_3 , wo Oktaedertripel derartig miteinander verbunden sind⁸⁶⁾.

5. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM OSMIUM - IOD

5.1. Präparatives

Bei der Darstellung von OsI_3 durch Umsetzung von rhombischem OsCl_4 mit $\text{HI}^{68)}$ wurde eine feinkristalline schwarze Substanz erhalten, deren Pulverdiagramm auf die Isotypie mit $\text{RuBr}_3^{42)}$ hinweist. Zur genauen Bestimmung der Kristallstruktur mußten Einkristalle gezüchtet werden, wozu thermische und hydrothermale Methoden sowie Iodschmelzen angewendet wurden. Bei letzterem Verfahren wurden Einkristalle in Form sechseckiger Plättchen erhalten (s. auch Experimenteller Teil 7.3.).

5.2. Charakterisierung

Auf den Einkristallaufnahmen sind zwei Klassen in ihrer Intensität sehr unterschiedlicher Reflexe vorhanden:

- a) Starke Reflexe, die auf eine hexagonale Zelle mit den Abmessungen $a = 701.2 \text{ pm}$ und $c = 627.7 \text{ pm}$ hindeuten. Die Auslöschungen würden die Raumgruppe $P6_3/m$ cm zu-lassen.
- b) Schwache Reflexe, die nur auf länger belichteten Einkristallaufnahmen zu erkennen sind und auf den Pulverdiagrammen überhaupt nicht auftreten. Sie wurden zunächst als Überstrukturreflexe interpretiert, die die hexagonalen Basisachsen verdoppeln.

Auf dieser Grundlage wurde zur Strukturbestimmung eine

Diffraktometermessung an einem sechseckigen Plättchen von 0.07 mm Kantenlänge und 0.01 mm Stärke durchgeführt. Mit einem linearen Massenschwächungskoeffizienten von 413 cm^{-1} errechnen sich $\mu \cdot r_{\min} = 2.0$ und $\mu \cdot r_{\max} = 16.5$.

5.3. Erstellung eines Datensatzes und Modellfindung

Die Messung der zur kleinen Zelle gehörenden Reflexe wurde im Bereich $3^\circ < \vartheta < 20^\circ$ mit einer maximalen Scanzahl von 2 vorgenommen, die der großen Zelle zuzuordnenden im Bereich $3^\circ < \vartheta < 17^\circ$ mit einer maximalen Scanzahl von 6 und zwar jeweils in sechs Oktanten der Reflexionskugel (MoK_α -Strahlung). Die Peaks wurden im Scanbereich von $1^\circ + 0.2 \tan \Theta$ mit $0.15^\circ/\text{sec}$ überstrichen.

Nach Umindizierung wurden beide Datensätze zusammengefügt und die insgesamt 6005 Reflexe auf der Basis trigonaler Raumgruppen ausgewertet. Das Modell entstand aufgrund von Patterson-Synthese und Plausibilitätsbetrachtungen.

Versuche zur Verfeinerung wurden unter Annahme des Vorliegens von Untergruppen von $P6_3/m \text{ cm}$ mit acht Formeleinheiten durchgeführt⁸⁵⁾; die resultierenden Werte des Zuverlässigkeitsindex R sind neben der Zahl der gemittelten Reflexe N und der Anzahl der freien Parameter NP in Tab. 5.1. aufgeführt.

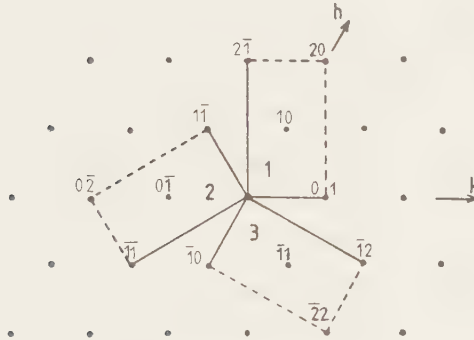
Erst die Annahme, daß die trigonale Symmetrie durch Drillingsbildung rhombischer Kristallite vorgetäuscht wurde, ergab eine bessere Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Intensitäten.

Tab. 5.1. : R-Werte, Zahl der gemittelten Reflexe N und der freien Parameter NP für verschiedene Raumgruppen

Raumgruppe	$P6_322$	$P\bar{6}2m$	$P6_3/m$	$P\bar{3}1m$	$P31m$	$P3$
R	45.1	46.0	22.8	21.4	16.5	16.2
N	409	488	444	450	867	1539
NP	12	17	15	19	30	45

Analoge " Überstrukturen " wurden auch bei den Verbindungen $TiI_3^{87)}$, $NbI_3^{87)}$, $RuBr_3^{42)}$ und $MoBr_3^{88)}$ beobachtet. Die Aufklärung dieses Phänomens gelang erstmals BRODERSEN, BREITBACH und THIELE anhand eines unverzwilligten Einkristalls der Verbindung $RuBr_3$. Die in diesem Falle gefundene Elementarzelle entspricht der aus der orthohexagonalen Aufstellung der (kleinen) hexagonalen Pseudozelle resultierenden Zelle, die vier Formeleinheiten enthält und die Gitterkonstanten $a = a_{hex}$, $b = a_{hex} \cdot \sqrt{3}$ und $c = c_{hex}$ besitzt. Die Reflexe der, wie angenommen, annähernd gleichmäßig über die drei Orientierungen (jeweils um 120° verdreht) verteilt vorliegenden Kristallite kombinieren zu dem Reflexmuster der hexagonalen Überstrukturzelle mit $a' = 2a_{hex}$ und $Z = 8$. Abb. 5.1. zeigt eine hk-Ebene des reziproken Gitters eines Drillings mit einer der pseudo-hexagonalen Überstruktur entsprechenden Indizierung. Die " wahre " rhombische Einzelzelle liegt in den drei eingezeichneten Orientierungen vor. Kristallzonen der Orientierung 1 verursachen die Überstrukturreflexe

Abb. 4.1. : hk-Ebene im reziproken Gitter eines
Drillings vom RuBr_3 -Typ



$h = 2n$, $k = 2n + 1$ (gu), solche der Orientierung 2 die Reflexe $h = 2n + 1$, $k = 2n + 1$ (uu) und solche der Orientierung 3 die Reflexe $h = 2n + 1$, $k = 2n$ (ug). Die Reflexe gg werden von den Kristalliten aller drei Orientierungen erzeugt, sie überlagern sich zu den intensitätsstarken Reflexen der (kleinen) pseudohexagonalen Zelle.

Zur weiteren Berechnung erfolgte die Umindizierung in das orthorhombische System und zwar der Reflexe gu mit der Transformationsmatrix M_1 , der Reflexe uu mit M_2 und der Reflexe ug mit M_3 .

$$M_1 = 1/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad M_2 = 1/2 \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad M_3 = 1/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{2} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Die Intensitäten der dreifach koinzidierenden Reflexe gg wurden gedrittelt und mit M_2 umindiziert. Die einander

entsprechenden Reflexe ug , uu , gu wurden mit dem Strukturberechnungsprogramm wie symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt.

Die Indizierung im rhombischen System läßt folgende Auslöschungen erkennen : Reflexe Ok_l sind nur vorhanden, wenn $h + l = 2n$. Somit ergibt sich als Raumgruppe $Pnmm - D_{2h}^{13}$, wie sie auch bei den Verbindungen $RuBr_3$ und $MoBr_3$ gefunden wurde.

Die 6005 gemessenen Reflexe ergaben nach der Mittelung in der rhombischen Raumgruppe einen Datensatz von 480 unabhängigen Reflexen. Hiervon gehören 371 zu den Reflexen, die schon aufgrund der kleinen hexagonalen Pseudozelle möglich sind.

Kristalldaten

Formelgewicht:	571.6
Habitus:	schwarze, sechseckige Plättchen
Raumgruppe:	$Pnmm - D_{2h}^{13}$ (Nr. 59 der Int. Tab.)
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 16 standardisierten Pulverreflexen:	$a = 701.2 \pm 0.9 \text{ pm}$ $b = 1212.3 \pm 1.7 \text{ pm}$ $c = 627.7 \pm 0.7 \text{ pm}$
(s. Tab. 8.5.)	
Volumen:	$528.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	$Z = 4$

5.4. Strukturverfeinerung

Mit der Struktur von $\text{MoBr}_3^{88)}$ als Ausgangsmodell sank der Zuverlässigkeitsindex R nach mehreren least-squares-Cyclen auf 15.4 % bei 14 freien Parametern gegenüber 16.1 % der hexagonalen Idealstruktur bei 4 freien Parametern und 138 Reflexen. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab eine Verbesserung auf 12.5 %. Die Möglichkeit, daß sich in den Oktaederlücken zwischen den Ketten weitere verbrückende Osmiumatome befinden, scheidet aus, da sich bei den betreffenden Koordinaten keine außergewöhnliche Elektronendichte lokalisieren läßt.

Die Tab. 5.2., 5.3. und 5.4. geben die verfeinerten Atomkoordinaten, die anisotropen Temperaturfaktoren sowie die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel wieder. Abb. 5.2. zeigt eine Elementarzelle des OsI_3 mit Teilstücken zweier Ketten.

5.5. Strukturbeschreibung und Diskussion

In einer hexagonal dichtesten Packung der Iodidionen sind die Osmiumkationen, die ein Drittel der Oktaederlücken besetzen, so angeordnet, daß durch die Flächenverknüpfung der Oktaeder Ketten $\infty[\text{OsI}_{6/2}]$ längs der c-Achse gebildet werden. Eine Abweichung von der idealen Packung liegt insofern vor, als die Anionen durchschnittlich um 15 pm zum Zentrum der Kette hin ausgelenkt werden.

Tab. 5.2. : Atomkoordinaten des OsI_3

Atom	Lage	x	y	z
Os	4e	0.2588(6)	1/4	-0.0191(9)
I1	2a	0.5627(14)	1/4	1/4
I2	2b	0.9392(14)	1/4	3/4
I3	4f	0.5947(10)	0.5923(6)	1/4
I4	4f	0.0946(10)	0.4041(6)	1/4

Tab. 5.3. : Anisotrope Temperaturfaktoren des OsI_3

Atom	U_{11} U_{12} U_{13}	U_{22} U_{23}	U_{33}
Os	0.0033(12) 0. 0.0100(15)	0.0171(13) 0	0.0444(25)
I1	0.0100(50) 0 0	0.0402(66) 0	0.0444(68)
I2	0.0206(56) 0 0	0.0215(51) 0	0.0306(55)
I3	0.0151(38) -0.0019(34) 0	0.0308(43) 0	0.0359(47)
I4	0.0188(39) 0.0079(32) 0	0.0214(37) 0	0.0244(39)

Tab. 5.4. : Abstände und Winkel in der Struktur des
OsI₃ in pm und Grad

Os-Os	337.9(13)	I1-Os-I2	174.5(3)	I1-I3	382.6(5)
	289.8(11)	I1-Os-I4	86.9(2)	I1-I4	376.3(11)
Os-I1	270.9(9)	I2-Os-I4	89.0(2)	I2-I3	377.3(8)
Os-I2	265.9(10)	I3-Os-I3	95.1(3)	I2-I4	380.0(5)
Os-I3	260.2(9)	I4-Os-I4	84.9(3)	I3-I3	381.5(16)
Os-I4	276.1(6)			I3-I4	380.8(9)

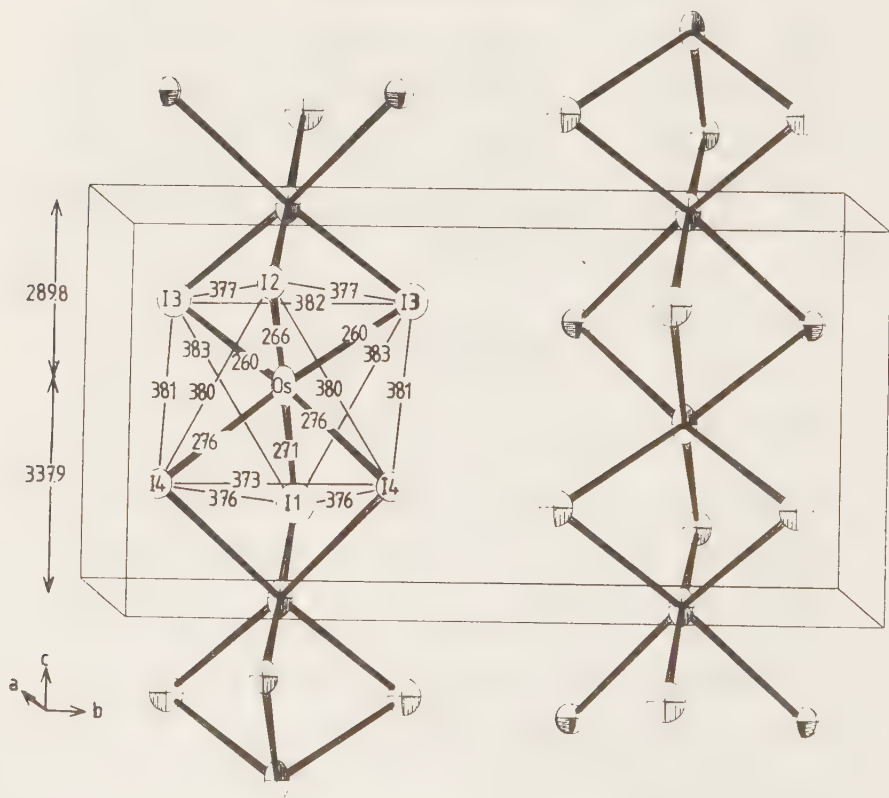
Kürzeste I-I-Abstände zwischen den Ketten

I1-I2	408.6	I2-I4	419.0	I3-I4	416.7
I1-I3	414.6	I3-I3	406.4	I4-I4	411.3

In diesen Ketten findet eine Osmium-Paarbildung statt :
Der Abstand von $c/2 = 313.9$ pm, wie er entsprechend der hexagonalen Pseudostruktur vorliegen sollte, spaltet auf in die Werte von 337.9 und 289.8 pm, was durch den freien z -Parameter der Osmiumlage im rhombischen Modell möglich wird, der in der hexagonalen Idealstruktur nicht existiert. Zum Vergleich sei der Abstand im elementaren Osmium von 270 pm erwähnt⁸⁹⁾.

Zwei derartige Kettenstränge durchziehen die Elementarzelle, deren Mittelpunkt ein Inversionszentrum ist. Die Osmiumpaare der in der gleichen Zelle benachbarten Ketten befinden sich also in verschiedenen Höhen z und $-z$. Dagegen liegen die Osmiumpaare der Ketten, die in $[100]$ -Richtung benachbart sind, jeweils in gleicher Höhe. Die Anordnung entspricht nur noch zweizähliger Symmetrie um die c -Achse,

Abb. 5.2. : Elementarzelle des OsI_3 mit Abständen im Koordinationsoktaeder in pm



wodurch sich für die Elementarzelle die Erniedrigung zu rhombischer Symmetrie ergibt.

Die Osmium-Iod-Abstände schwanken beträchtlich um den Mittelwert von 268 pm, wobei der Mittelwert der Abstände der jeweils gepaarten Osmiumkationen zu den dazwischenliegenden Iodidionen 263 pm beträgt, der entsprechende Wert für

die jeweils weiter auseinanderliegenden Osmiumatome jedoch 273 pm. Besonders im ersten Fall ist der Abstand deutlich kleiner als die Summe der Ionenradien mit $70 + 220 = 290$ pm, das heißt, diese Bindung besitzt einen merklichen kovalenten Anteil. Die Iodidionen verlieren somit einen Teil ihrer Ladung, was die relativ kurzen I-I-Abstände innerhalb eines Oktaeders erklärt : Ihr Mittelwert beträgt 380 pm gegenüber einem Ionendurchmesser des Iodids von 440 pm (Goldschmidt). Auch ein Teil der Anionabstände zwischen den Ketten liegt unter diesem Betrag (s. Tab. 5.4.), im Gegensatz zum MoBr_3 , wo alle entsprechenden Br-Br-Abstände gut mit dem Ionendurchmesser übereinstimmen.

So ist bei OsI_3 die Existenz sehr schwacher kovalenter Bindungen zwischen den Ketten zu diskutieren, denen gemäß einem von WIEBENGA und KRACHT⁹⁰⁾ angegebenen Verfahren (abgeleitet für Interhalogenverbindungen) eine Bindungsordnung von maximal 0.1 zukommt. Dies, wie auch das Vorliegen der relativ längeren Bindungsabstände zwischen den Os_2I_3 -Baugruppen und den dazwischen liegenden Iodidionen, die eine " Aufweichung " des Zusammenhalts innerhalb der Ketten zur Folge haben mögen, könnte die Ursache dafür sein, daß OsI_3 im Gegensatz zu den leicht auf-fasernde Nadeln bildenden Verbindungen MoBr_3 und RuBr_3 in Form von Plättchen kristallisiert.

6. TERNÄRE VERBINDUNGEN DES OSMIUMS
MIT CHLOR UND BROM

6.1. Dem rhombischen OsCl_4 isotype Verbindungen
 $\text{OsBr}_x\text{Cl}_{4-x}$

Anlaß der Untersuchungen war die Frage nach der Existenz einer dem rhombischen OsCl_4 isotypen Bromverbindung. Da die direkte Halogenierung des Metalls und der Halogen austausch von Iod gegen Brom stets zu anderen Produkten führten, wurde versucht, durch Halogen austausch in der vorgegebenen Struktur dieses Ziel zu erreichen, das heißt, durch Umsetzung des rhombischen Tetrachlorids mit Brom bei Temperaturen und Drucken, die eine Thermolyse der Halogenverbindungen nicht zulassen. Bei Temperaturen unterhalb 400° wurden tatsächlich derartige Reaktionen beobachtet, die zu ähnlich dem OsCl_4 leicht auffasernden Produkten führten. Wie auf den Guinierdiagrammen zu erkennen war, wurden von der resultierenden Zellaufweitung alle drei Gitterkonstanten in etwa gleichem Maße betroffen. In Tab. 6.1. findet man die aus 11 standardisierten Reflexen einer Guinieraufnahme gewonnenen rhombischen Gitterkonstanten einer durch Analysen als $\text{OsBr}_{1.6}\text{Cl}_{2.4}$ identifizierten Substanz. Es unterlag also lediglich ein Teil der Chloridionen dem Austausch; bei Steigerung des Bromdrucks vergrößerte sich der Bromanteil, wie die zunehmende Aufweitung der Zelle zeigte, eine vollständige Bromierung gelang jedoch nicht.

Tab. 6.1. : Rhombische Gitterkonstanten und Zellvolumina
von Os-Br-Cl-Verbindungen (in pm und pm³)

Substanz	a	b	c	V · 10 ⁻⁶
OsCl ₄ ⁶⁰⁾	792.9	832.6	356.0	235
OsBr _{1.6} Cl _{2.4}	811.9 ± 0.7	870.9 ± 0.8	367.1 ± 0.5	260
OsBr _{max} Cl _{min}	823.5	886.6	371.1	271
"rhomb. OsBr ₄ "	840.4	923.4	383.8	298

Die aus Tab. 6.1. ersichtlichen maximalen gefundenen Gitterkonstantenwerte entsprechen Aufweitungen von 3.9, 6.5, 4.2 und 15.3 % gegenüber OsCl₄.

Mittels der Elementarzellenvolumina von OsCl₄ und OsBr_{1.6}Cl_{2.4} kannman auf eine Formel von OsBr_{2.3}Cl_{1.7} für diese Verbindung extrapolieren, das heißt, es werden nur etwas mehr als die Hälfte der Bromidionen ausgetauscht.

Die plausible Annahme, daß im wesentlichen die terminalen Halogenatome in den trans-Ketten des $\frac{1}{\infty}[\text{OsCl}_2\text{Cl}_{4/2}]^{60)}$ dem Austausch unterliegen, läßt sich mit der Beobachtung vereinbaren, wenn auch nicht beweisen, daß alle drei Gitterkonstanten etwa gleichermaßen aufgeweitet werden:

Der mit 323 pm kürzeste Cl-Cl-Vektor dieser Struktur, der ein terminales und ein verbrückendes Chloratom verbindet und bei dem Halogenaustausch die größte Streckung erfährt, enthält Komponenten aller drei Basisvektoren.

Durch Extrapolation aus den Elementarzellenvolumina der rhombischen Verbindungen OsCl_4 und $\text{OsBr}_{1.6}\text{Cl}_{2.4}$ kann man das Zellvolumen von $298 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ eines hypothetischen OsBr_4 mit OsCl_4 -analoger Kettenstruktur gewinnen. Berücksichtigt man mit dem Faktor $3/4$ die Tatsache, daß sich in dieser Zelle acht Bromatome befinden, in der CdCl_2 -analogen des hexagonalen OsBr_4 aber nur sechs, so erhält man einen Wert von $224 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Wie zu erwarten, ist die Packungsdichte der Kettenstruktur geringer als die der hexagonalen Verbindung mit ihrer vermutlich kubisch dichtesten Kugelpackung.

6.2. Umsetzungen des Tetrachlorids bei höheren Temperaturen und Bromdrucken

Bei höheren Bromdrucken und Reaktionstemperaturen über 400°C entstanden kristalline Produkte, die weder in ihrem Aussehen (trigonal verzernte Oktaeder), noch in ihrem Guinierdiagramm der Ausgangssubstanz ähnelten. Das Pulverdiagramm konnte auf der Basis einer hexagonalen Zelle gedeutet werden, deren Gitterkonstanten aus 9 Reflexen einer Gandolfiaufnahme berechnet wurden (s. auch Tab. 8.6.) :

$$a = 363.9 \pm 0.8 \text{ pm} \quad c = 1801.0 \pm 2.8 \text{ pm} \quad V = 206.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Das Pulvermuster entspricht dem des " OsBr_4 " aus 4.1., das allerdings etwas größere Gitterkonstanten aufweist mit

$$a = 367.2 \pm 0.3 \text{ pm} \quad c = 1812.6 \pm 1.7 \text{ pm} \quad V = 211.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Die offensichtlich der reinen Bromverbindung isotype Substanz scheint noch einen Restgehalt an Chlorid aufzuweisen; eine chemische Analyse konnte aufgrund zu geringer Substanzmengen nicht durchgeführt werden.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Darstellung der Verbindungen

7.1.1. System Osmium - Chlor

7.1.1.1. Rhombisches OsCl_4 nach DILLAMORE und EDWARDS⁵¹⁾

250 mg Osmiummetall (Fa. Heraeus) und 2 ml Sulfurylchlorid, das in das dickwandige, 220 mm lange Einschlußrohr von 22 mm Innendurchmesser unter Stickstoff eindestilliert wurde, wurden 5 Tage lang bei 470° umgesetzt, nachdem das Reaktionsgefäß durch wiederholtes Evakuieren und Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit worden war. Die sich an den kälteren Teilen des Rohrs abscheidenden schwarzen Krusten des Tetrachlorids wurden im Hochvakuum von eventuellen Resten des Halogenierungsmittels befreit. Identifizierung: Pulverdiagramm⁴⁹⁾ und chem. Analysen (7.2.)

7.1.1.2. OsCl_x ($3 < x < 4$)

Die Thermolyse des Tetrachlorids fand in abgeschmolzenen Glasampullen statt, bei Temperaturen oberhalb 500°C in ausgeglühten Quarzampullen. In den meisten Fällen wurde die Ampulle in der Mitte des Ofens erhitzt, so daß abgesehen vom natürlichen Profil also kein Temperaturgefälle existierte (s. Tab. 3.1.). Nachdem die Proben ca. 4 Stunden bei der angegebenen Maximaltemperatur im Ofen verblieben waren, wurden sie entweder zeitlich kontrolliert mittels Programmregler im Ofen abgekühlt oder durch Herausnehmen bzw. Einwerfen in Tetrachlorkohlenstoff abgeschreckt.

Die Produkte einiger Ansätze eigneten sich hinsichtlich Kristallgröße und Reinheit der Kristalle für die Analyse nach der modifizierten H-Rohr-Methode (s. 7.2.)

Beispiel für eine Analyse :

Ansatz 4 , 170 mg OsCl_4 / 6.7 ml (Plättchen)

Einwaage OsCl_x : 11.24 mg

Auswaage Os : 6.80 mg

Auswaage AgCl : 17.78 mg

Masse Chlorid : 4.40 mg

x gemäß Os-Gehalt : 3.50

x gemäß Cl/Os-Verhältnis : 3.47

Auswaage Os + Masse Cl : 11.20 mg

7.1.2. System Osmium - Brom

7.1.2.1. Reinigung des Broms

Das verwendete Brom wurde durch Umsublimieren und Aufbewahren über unmittelbar vorher im Vakuum ausgeheiztem Molekularsieb (4 Å, perlförmig, Fa. Merck) weitestgehend von Wasser und Sauerstoff befreit. Die Einkondensation in das Reaktionsgefäß erfolgte unter Luftabschluß; nach der Reaktion wurde das Brom durch Evakuieren aus der Ampulle entfernt.

7.1.2.2. OsBr₄ nach KOLBIN und SEMENOV⁶⁴⁾

Ein Einschlußrohr von 22 mm Durchmesser und 250 mm Länge mit 300 mg Osmium und 1.7 ml Brom befindet sich in einem Temperaturgefälle von 600° nach 450° C. Die im Laufe von 10 Tagen von heiß nach kalt transportierte Substanz wird durch eine Einschnürung in der Mitte des Rohrs am Zurückfließen in die heiße Zone gehindert.

Zur Charakterisierung siehe 4.1. und Tab. 8.1.

7.1.2.3. Umsetzungen von OsBr₄ mit Brom

Die wie oben beschrieben dargestellte schwarze, polykristalline Substanz lieferte bei der weiteren Umsetzung (jeweils 70 mg) mit jeweils 0.4 ml in Pyrex-Ampullen (7 mm Innendurchmesser, 80 mm Länge) einkondensiertem Brom Kristalle enthaltendes Material.

- a) Bei 530° C und einer Reaktionsdauer von einer Woche entstanden neben polykristallinen Substanzen schwarze Nadeln und Plättchen, wie in 4.2.1. beschrieben
- b) Bei 450° C und einer Reaktionsdauer von sechs Wochen entstanden die in 4.2.2. beschriebenen Nadeln und Pyramiden.

7.1.2.4. Umsetzungen von OsI_3 mit Brom

Die Umsetzung von 70 mg des nach 7.1.3. gewonnenen Triiodids mit 0.4 ml Brom in einem Einschlußrohr von 80 mm Länge und 7 mm Innendurchmesser lieferte, wie in 4.3.1. erwähnt, nach einer Reaktionsdauer von sechs Wochen bei 450°C eine polykristalline Substanz, deren Pulvermuster dem des Präparats aus 7.1.2.2. entsprach.

Beendete man die Reaktion bei 420°C bereits nach drei Wochen, entstanden neben polykristallinem Material schwarze Nadeln und Stäbchen (s. 4.3.1.)

7.1.3. System Osmium - Iod

Die Darstellung des nichtkristallinen Produkts erfolgte, wie bei SCHÄFER, HUNEKE und BRENDDEL beschrieben, auf zweierlei Weise⁶⁸⁾:

- a) Aus dem rhombischen OsCl_4 (s. 7.1.1.1.) und flüssiger HI. Eine Quarzampulle (Länge 150 mm, Volumen 5 ml) wurde mit etwa 200 mg OsCl_4 und 1 ml flüssiger, über P_2O_5 getrockneter HI beschickt. Die senkrecht stehende Ampulle wurde 3 Tage lang auf 120° erhitzt, wobei HI sich noch teilweise im flüssigen Zustand befand. Nach dem anschließenden Verdampfen des HI-Überschusses bei Raumtemperatur hinterblieb ein schwarzer Rückstand, der mit Aceton von elementarem Iod befreit und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wurde.

- b) Aus dem rhombischen OsCl_4 und konz. wäßriger HI, die zwei Tage lang unter Rückfluß bei 130° gekocht wurden. Die weitere Behandlung des Bodenkörpers erfolgte wie unter a) beschrieben.

Die Kristallzüchtung erfolgte in einer zu $2/3$ mit einsublimiertem Iod gefüllten Quarzampulle von 12 mm Durchmesser und 100 mm Länge. Die mit ca. 150 mg polykristallinem Produkt beladene Schmelze wurde drei Wochen lang bei 220° gehalten und dann innerhalb von zwei Wochen auf 150° abgekühlt. Die Ausbeute an kristallinem Material in Form von schwarzen, sechseckigen Plättchen betrug etwa 1 % (das heißt, 99 % des OsI_3 waren noch polykristallin) .

7.1.4. Ternäre Verbindungen des Osmiums mit Chlor und Brom

7.1.4.1. Dem rhombischen OsCl_4 isotype Verbindungen

Die Umsetzungen wurden mit jeweils 70 mg OsCl_4 (s. 7.1.1.1.) und elementarem Brom (Reinigung s. 7.1.2.1.) in Pyrexampullen von 7 mm Innendurchmesser und 80 mm Länge durchgeführt.

Reaktionszeiten von 10 Tagen, Bromvolumina von 0.3-0.5 ml und Temperaturen von 400°C führten zu einer aus schwarzen, aufgefaseren Kristallen bestehenden einheitlichen Substanz, die nach der modifizierten H-Rohr-Methode analysiert wurde (s. 7.2.).

Einwaage $\text{OsBr}_x\text{Cl}_{4-x}$	: 10.42 mg	
Auswaage Os	: 4.93 mg	
Auswaage Ag-halogenid	: 16.69 mg	
Masse Chlorid	: 2.24 mg	] aus den obigen] Werten berechnet
Masse Bromid	: 3.25 mg	
resultierende Formel	: $\text{OsBr}_{1.6}\text{Cl}_{2.4}$	

7.1.4.3. Dem rhomb. OsCl_4 nicht isotype Verbindungen

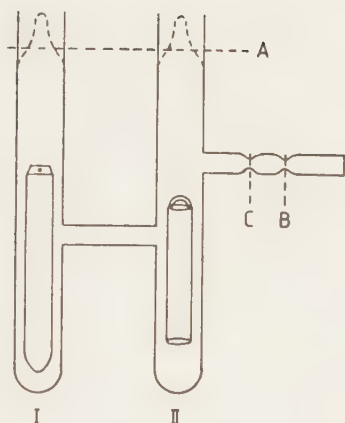
Eine Reaktionsdauer von sechs Wochen, ein Bromvolumen von 0.1 ml und eine Temperatur von 450°C bei sonst gleichen Bedingungen wie unter 7.1.4.1. ergab neben polykristallinem Material schwarze, trigonal verzerrte Oktaeder (s. 6.2.1).

7.2. Analytik

Manche der quantitativ zu analysierenden Substanzen waren mit metallischem Osmium verunreinigt, teilweise entstanden zugleich mehrere unterschiedlich kristallisierende Produkte. Es ergab sich daher das Problem, mit dem Einsatz geringer Substanzmengen, wie sie notfalls durch Auslesen einzelner Kristalle oder Kristallaggregate gewonnen werden konnten, möglichst genaue Analysen durchzuführen. Dies bedeutet z. B. bei der Verbindung OsCl_x , x innerhalb des Intervalls $3 \leq x \leq 4$ auf etwa 0.1 festzulegen. Die H-Rohr-Methode (31) für Metallhalogenide, gemäß der in einem abgeschlossenen Volumen die Substanz mit HNO₃ bei höherer Temperatur umgesetzt und das Metall als Oxid, das Halogen als

Abb. 7.1. :

" H-Rohr " für die
quantitative Bestimmung
von Edelmetallhalogeniden



Silberverbindung bestimmt wird, konnte nicht angewendet werden, da Osmium mit HNO_3 das flüchtige OsO_4 bildet. Die Zersetzungsreaktion des Halogenids wurde daher in eine reduzierende Wasserstoffatmosphäre verlegt.

In die Schenkel des H-Rohrs (Abb. 7.1.) wird ein Glaswägeschiffchen mit der Substanz (bei II) bzw. ein Platinschiffchen mit einem KOH-Plätzchen (bei I) eingebracht und bei A abgeschmolzen. Über den angesetzten Stutzen und einen Dreiwegehahn evakuiert man mehrmals, spült mit Stickstoff und füllt das Rohr dann mit Wasserstoff. Darauf wird der Stutzen unter Kühlung des Rohrs mit flüssigem Stickstoff bei B abgeschmolzen.

Unter weiterer Kühlung des Schenkels I erhitzt man die Substanz vorsichtig auf ca. 350°C , wobei sie sich zu met. Osmium und Halogenwasserstoff umsetzt und hält dann das gesamte H-Rohr zwei Tage lang bei 150° .

Nach dem Zerschneiden des Stützens bei C entfernt man den Wasserstoff durch Evakuieren, füllt das Rohr mit Stickstoff und sprengt jeweils die Spitze der beiden Schenkel ab. Nun bestimmt man die Masse des Wägeschiffchens mit dem Metall, löst das Hydroxidplättchen mit dem Halogenid in verd. HNO_3 auf und fällt letzteres in einem Filtertiegel mit AgNO_3 aus. Hat sich der Silberhalogenidniederschlag durch Lichteinwirkung merklich verfärbt, wird das entstandene Silber vor der Wägung mit dem betreffenden Halogen wieder aufoxidiert.

Das Verfahren wurde mit OsCl_4 -Einwaagen überprüft, wobei gleichzeitig auch dessen Eignung als stöchiometrisch einwandfreie Ausgangssubstanz für die niedrigeren Osmiumhalogenide untersucht wurde.

Beispiel für eine Analyse :

Einwaage OsCl_x	: 15.55 mg
Auswaage Os	: 8.92 mg
Auswaage AgCl	: 26.52 mg
Masse Chlorid	: 6.56 mg
x gemäß Os-Gehalt	: 4.0
x gemäß Cl/Os-Verhältnis	: 4.0
Auswaage Os + Masse Cl	: 15.48 mg

7.3. Röntgenographische Untersuchungen

7.3.1. Pulveraufnahmen *)

Guinieraufnahmen zur Charakterisierung der Verbindungen und zur Identifizierung von Gemischen wurden an einer Guinier-de-Wolff II-Kamera der Firma NONIUS unter Verwendung von CuK_α -Strahlung hergestellt. Für Präzisions-Gitterkonstanten-Bestimmungen diente das System Guinier 600 der Firma HUBER. Debye-Scherrer-Aufnahmen einzelner Kristalle wurden mit einer Gandolfi-Kamera der Firma OFFICINA ELETTROTECNICA DI TENNO angefertigt. Als Eichsubstanz zur Standardisierung der Meßwerte diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A. MERCK) mit der Gitterkonstanten $a = 785.68 \text{ pm}^{92}$). Die Vermessung der Aufnahmen erfolgte mit einem Guinier-Viewer der Firma NONIUS.

7.3.2. Einkristallaufnahmen

Einkristallaufnahmen wurden an Weissenberg-Kameras (CuK_α -Strahlung) der Firmen NONIUS und STOE, an Precession-Kameras (MoK_α -Strahlung) von NONIUS und am Explorer (MoK_α -Strahlung) von STOE angefertigt. Die genannten Geräte wurden am Kristalloflex der Firma SIEMENS betrieben. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte nach den üblichen Verfahren⁹³⁻⁹⁵).

*Herrn H. LUDWIG danke ich für die Anfertigung eines Teils der Guinieraufnahmen.

7.3.3. Messungen am Einkristalldiffraktometer *)

Die Reflexintensitäten für einen dreidimensionalen Datensatz wurden an einem im on-line-Betrieb von einem Prozeßrechner gesteuerten Vierkreisdiffraktometer Typ 1100 der Firma PHILIPS bestimmt. Die Messung erfolgte im ω -2 θ -Scan mit graphit-monochromatisierter MoK_{α} - (Os-Cl- und Os-I-Verbindungen) bzw. AgK_{α} -Strahlung (Os-Br-Verbindungen). Nach jeweils 60 min wurden drei Referenzreflexe zur Überprüfung der Kristallorientierung und zur Ermittlung der Korrekturfaktoren zwecks Intensitätsangleichung bei eventueller Kristallzersetzung gemessen.

7.4. Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am TR 440-Dreifachprozessor⁹⁶⁾ der Firma COMPUTERGESELLSCHAFT KONSTANZ (ehemals TELEFUNKEN) im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Ein Plotter Typ 122⁹⁷⁾ der Firma BENSON erstellte im off-line-Betrieb die Zeichnungen. Folgende Programme wurden benutzt :

1. Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen
 2. Programm LAZY PULVERIX zur Simulation von Pulveraufnahmen
-

* Herrn Dr. G. LIEHR danke ich für die Durchführung der Messungen.

3. Programm LSTREIF zur Auswertung von Diffraktometerdaten und Absorptionskorrekturen
4. Programm DISTANG zur Berechnung kristallographischer Daten
5. Programm XANADU zur Berechnung kristallographischer Daten
6. Programm SHELX-76 zur Strukturbestimmung
Die für die anisotropen Temperaturfaktoren von Atomen in speziellen Lagen geltenden Beschränkungen wurden einer Veröffentlichung entnommen⁹⁸⁾.
7. Programm ORTEP zum Zeichnen von Kristallstrukturen

Programmautoren :

1. O. LINDQVIST u. F. WENGELIN⁹⁹⁾
FORTRAN-II-Version von M. DRAEGER, Universität Mainz
2. K. YVON, W. JEITSCHKO u. E. PARTHE¹⁰⁰⁾,
Universität Genf
3. J. HORNSTRA u. B. STUBBE¹⁰¹⁾, Fa. PHILIPS
4. H. BURZLAFF u. R. BÖHME, Universität Erlangen-Nürnberg
5. P. ROBERTS u. G. SHELDRICK, University of Cambridge
6. G. SHELDRICK, University of Cambridge
7. C.K. JOHNSON¹⁰²⁾, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge

Die genannten Programme wurden von Dr. W. KEHR und Dr. G. LIEHR auf die Rechenanlage TR 440 abgestimmt.

Für die Überlassung der genannten Programme danke ich den Autoren.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

8. TABELLEN DER PULVERAUFNAHMEN *)

Tab. 8.1. Guinieraufnahme von " OsBr₄ " aus 4.1.

Nr.	$\vartheta_{\text{gem.}}$	$\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	7.36	7.33	0 0 3	604.2	7
2	14.26	14.25	1 0 1	313.2	5
3	14.80	14.78	0 0 6	302.1	2
4	14.91	14.89	1 0 2	300.1	4
5	15.94	15.90	1 0 3	281.4	5
6	17.24	17.23	1 0 4	260.3	10
7	18.83	18.81	1 0 5	239.1	2
8	20.63	20.61	1 0 6	219.0	3
9	22.56	22.51	0 0 9	201.4	2
10	24.71	24.69	1 0 8	184.5	3
11	24.85	24.83	1 1 0	183.6	7
12	26.03	26.03	1 1 3	175.7	4
13	27.01	26.94	1 1 4	170.2	2
14	29.24	29.31	1 0 10	157.5	1
15	29.51	29.49	2 0 2	156.6	1
16	30.11	30.09	2 0 3	153.8	1
17	30.75	30.69	0 0 12	151.0	2
18	30.96	30.92	2 0 4	150.0	2
19	36.38	36.32	2 0 8	130.2	2

*d-Werte in pm , Die Intensitäten mit einer Skala von
1 bis 10 wurden geschätzt

Tab. 5.1. : Landesflaubeinnahme von Getr. aus d. L.

Nr.	d. per.	d. per.	h k l	d. per.	Int.
1	6.75	6.75	1 0 2	608.7	8
2	7.96	7.90	1 1 2	600.6	10
3	9.20	9.35	1 1 2	572.5	4
4	10.40	10.42	1 0 2	526.3	4
5	10.63	10.90	1 1 3	507.6	4
6	12.11	12.78	1 1 4	348.6	3
7	13.13	13.13	2 1 2	340.4	3
8	13.60	13.59	2 0 4	318.1	3
9	14.20	14.29	2 1 3	312.2	2
10	14.93	14.86	2 0 6	296.7	2
11	15.70	15.74	3 0 3	284.2	8
12	15.86	15.96	2 2 6	282.4	3
13	17.00	17.10	1 1 6	267.6	6
14	18.60	18.96	2 2 4	257.2	3
15	19.38	19.21	4 0 2	242.3	3
16	20.60	20.64	3 0 6	246.7	7
17	21.24	21.20	4 0 4	213.2	6
18	22.00	22.23	2 2 6	203.6	6
19	22.74	22.76	3 2 4	190.5	5
20	24.30	24.35	3 3 0	186.0	7
21	24.90	24.83	4 2 0	183.6	3
22	26.36	26.55	3 3 4	172.4	6
23	27.06	{ 27.02 27.02 29.58	{ 1 1 10 4 2 4 6 0 3	{ 169.7 169.7 160.2	4
24	29.64	{ 29.54 29.62	{ 4 2 6 3 0 10	{ 156.7 156.0	6
25	31.30	31.31	0 0 12	148.3	4
26	32.60	32.85	6 0 6	142.1	4
27	33.26	33.36	4 4 0	140.2	3
28	41.77	41.56	3 3 12	116.2	3
29	42.88	42.95	3 3 6	113.7	3

Tab. 8.3. : Guinieraufnahme von OsBr_{3.5} aus 4.2.3.

Nr.	$\mathcal{N}_{\text{gem.}}$	$\mathcal{N}_{\text{ber.}}$	h k l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	7.50	7.37	0 0 2	600.9	8
2	8.84	8.86	1 0 1	500.6	6
3	13.82	13.77	1 0 3	323.9	2
4	15.94	15.92	1 1 2	281.0	10
5	19.83	19.86	2 0 3	226.9	1
6	20.64	20.67	1 1 4	218.3	9
7	24.80	24.83	3 0 0	183.6	6
8	26.07	26.05	3 0 2	175.5	4
9	27.07	27.06	1 1 6	169.5	6
10	30.12	30.11	2 2 2	153.7	4
11	30.94	30.88	0 0 8	150.2	3
12	33.30	33.28	2 2 4	140.5	4
13	34.74	34.73	3 0 6	135.3	2
14	38.34	38.25	2 2 6	124.5	4
15	40.87	40.86	4 1 2	117.8	5
16	41.57	41.54	3 0 8	116.3	5
17	43.33	43.30	1 1 10	112.4	2
18	43.77	43.71	4 1 4	111.6	5
19	46.65	46.67	3 3 0	106.8	2
20	47.70	47.62	3 3 2	104.4	2

Tab. 8.4. : Guinieraufnahme von OsBr_y aus 4.3.

Nr.	$\lambda_{\text{gem.}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	h k l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	6.95	6.94	1 1 0	637.6	5
2	7.25	7.22	0 0 1	613.8	6
3	8.00	8.02	2 0 0	552.5	7
4	15.80	15.80	2 2 1	283.0	10
5	20.40	20.40	2 2 2	221.2	9
6	21.75	21.66	4 2 0	208.8	2
7	22.15	22.05	4 0 2	205.3	2
8	24.75	24.75	6 0 0	184.2	7
9	26.65	26.59	2 2 3	172.2	3
10	29.80	29.96	4 4 1	154.4	3
11	30.00	30.16	0 0 4	153.4	3
12	32.95	33.01	4 4 2	141.5	4
13	41.10	41.15	6 4 2	117.2	3
14	43.35	43.39	8 2 2	112.2	3
15	46.45	46.47	6 6 0	106.3	2

Die berechneten Werte entsprechen den folgenden, aus
6 indizierten Meßwerten gewonnenen Gitterkonstanten :

$$a = 1275.9 \pm 0.6 \text{ pm} \quad c = 613.8 \pm 0.6 \text{ pm}$$

Tab. 8.5. : Guinieraufnahme von OsI₃ aus 5.

Nr.	$\vartheta_{\text{gem.}}$	$\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	7.32	7.30	1 1 0	606.7	10
2	14.26	14.22	0 0 2	313.8	3
3	14.61	14.60	1 3 1	305.8	10
4	16.08	16.05	1 1 2	278.8	4
5	19.27	19.26	1 3 2	233.7	7
6	19.66	19.66	1 5 0	229.1	3
7	20.70	20.69	2 2 2	218.2	3
8	20.95	20.96	3 1 1	215.5	2
9	22.44	22.40	3 3 0	202.3	5
10	25.58	24.61	2 4 2	185.2	4
11	25.37	25.42	1 3 3	179.6	4
12	26.99	26.96	3 3 2	170.0	2
13	27.28	27.21	2 6 1	168.6	4
14	29.47	29.42	2 6 2	156.9	2

Tab. 8.6. : Gandolfiaufnahme der Os-Cl-Br-Verbindung
aus 6.2.

Nr.	$\mathcal{N}_{\text{gem.}}$	$\mathcal{N}_{\text{ber.}}$	h k l	$d_{\text{ber.}}$	Int.
1	7.48	7.38	0 0 3	600.3	8
2	14.38	14.44	1 0 1	310.4	5
3	15.14	15.02	1 0 2	297.4	3
4	16.22	16.04	1 0 3	279.0	3
5	17.38	17.37	1 0 4	258.2	10
6	19.06	18.97	1 0 5	237.2	3
7	20.92	20.78	1 0 6	217.3	2
8	22.78	22.66	0 0 9	200.1	4
9	25.10	25.05	1 1 0	181.9	8
10	26.30	26.28	1 1 3	174.1	6
11	30.94	30.91	0 0 12	150.1	4
12	31.28	31.22	2 0 4	148.7	5
13	33.56	33.55	2 0 6	139.5	4
14	33.93	33.81	0 0 13	138.5	3
15	41.84	41.75	1 1 12	115.8	4
16	42.04	42.03	2 1 4	115.1	4
17	47.22	47.22	3 0 0	105.0	4

9.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Zusammenhang mit theoretischen Überlegungen, die für die Halogenide des Osmiums die Existenz von Metall-Metall-Bindungen nahelegten, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit präparative und röntgenographische Untersuchungen an Chloriden, Bromiden und Iodiden dieses Metalls durchgeführt. Außerdem sollten die Strukturanalysen Aufschluß geben über die Natur eines nichtstöchiometrischen Chlorids mit einer Zusammensetzung zwischen der von OsCl_3 und OsCl_4 .

Die Strukturbestimmung an Kristallen der leicht zugänglichen rhombischen Modifikation des OsCl_4 , deren Ergebnisse während der Anfertigung dieser Dissertation von F.A. COTTON et al. publiziert wurden, zeigte, daß hier OsCl_6 -Oktaeder über trans-ständige Kanten zu Ketten verknüpft sind, ohne daß Osmium-Osmium-Bindungen ausgebildet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun zusätzlich Einkristalle von OsI_3 sowie mehrerer nichtstöchiometrischer Osmiumchloride und -bromide dargestellt und strukturell untersucht. Die Röntgenstrukturanalysen wurden erschwert durch das Vorliegen von Nichtstöchiometrie, statistischer Verteilung der Kationen auf mehrere kristallographische Lagen und Zwillingsbildung.

Für OsI_3 konnte gezeigt werden, daß die Verbindung im hexagonalen TiI_3 -Typ kristallisiert und die Osmiumatome wie im RuBr_3 paarweise zusammentreten ($d_{\text{Os-Os}} = 290 \text{ pm}$).

Die analytische Untersuchung von Einkristallen des valenzgemischten OsCl_x ergab Zusammensetzungen im Bereich von $3.4 \leq x \leq 3.6$, jedoch kann nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturuntersuchungen auch eine größere Phasenbreite vorliegen. Es werden mehrere Phasen ausgebildet, die als Ordnungsvarianten einer kubischen Hochtemperaturmodifikation gedeutet werden können, in der die Osmiumatome statistisch über die Oktaederlücken einer kubisch dichtesten Packung der Chloridionen verteilt sind. Die Ordnungsvarianten entsprechen einem Übergang zu einer Schichtstruktur vom CrCl_3 - bzw. AlCl_3 -Typ, wobei als Zwischenprodukte Phasen auftreten, die eine Defekt-Cadmiumchloridstruktur besitzen.

Auch bei den Osmiumbromiden wurden mehrere Phasen gefunden. Zwei valenzgemischte Verbindungen, deren Strukturaufbau jeweils hexagonal dichteste Anionpackungen zugrunde liegen, wurden untersucht.

Für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{OsBr}_{3.5}$ wurde eine Struktur gefunden, bei der zwei unterschiedlich besetzte Osmiumschichten, die jeweils durch eine Leerschicht getrennt sind, alternieren. Insgesamt resultiert eine Vierschichtenpackung.

Bei einer etwas bromärmeren Phase konnte infolge der statistischen Verteilung nicht zwischen zwei Modellen unterschieden werden, die einem Übergang von einer Kettenstruktur, bei der die OsBr_6 -Oktaeder über Flächen verknüpft sind, zu einer Schichtenstruktur, bei der Kanten- und Spitzenverknüpfung vorliegt, entsprechen.

Die Einkristallaufnahmen einer weiteren Bromverbindung ergaben eine hexagonale Sechsschichtenfolge der Anionen, so daß Analogie zum BiI_3 -Typ angenommen werden kann.

Ein dem rhombischen Tetrachlorid isotypes Bromid scheint nicht zu existieren, jedoch wurden Mischkristalle dargestellt, bei denen etwa die Hälfte der Chloridionen gegen Bromidionen ausgetauscht wurde, ohne daß sich das Strukturprinzip änderte.

10. LITERATURVERZEICHNIS

1. R.J. HAVIGHURST,
J. Am. Chem. Soc. 48, 2113 (1926).
2. D. GRDENIC,
J. Chem. Soc. (London) 1956, 1312, 1316.
3. K. BRODERSEN u. L. KUNKEL,
Chem. Ber. 91, 2698 (1958).
4. P.A. VAUGHAN, J.H. STURDIVANT u. L. PAULING,
J. Am. Chem. Soc. 72, 3477 (1950).
5. D.L. KEPERT u. K. VRIEZE,
" Compounds of the Transition Elements involving
Metal-Metal Bonds ", Pergamon Press, Oxford, 1975.
6. H. VAHRENKAMP,
Chemie in unserer Zeit 8, 112 (1974).
7. H. SCHÄFER u. H.G. SCHNERING,
Angew. Chem. 76, 833 (1964).
8. A. SIMON,
Chemie in unserer Zeit 10, 1 (1976).
9. F.A. COTTON,
Inorg. Chem. 4, 334 (1965).
10. F.A. COTTON,
Quart. Revs. 20, 389 (1966).
11. F.A. COTTON u. J.T. MAGUE,
Inorg. Chem. 3, 1402 (1964).
12. H. SCHÄFER, H.G. VON SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN
H. WÖHRLE u. H. BAUMANN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 281 (1967).
13. A. SIMON, H.G. VON SCHNERING, H. WÖHRLE u. H. SCHÄFER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 155 (1965).
14. F. A. COTTON u. T.E. HAAS,
Inorg. Chem. 3, 211 (1964).

15. S.F.A. KETTLE,
Theoret. Chim. Acta 3, 211 (1965).
16. K. BRODERSEN, G. THIELE u. H.G. VON SCHNERING,
Z. Anorg. Allg. Chem. 337, 120 (1965).
17. S.F.A. KETTLE,
Nature 209, 1021 (1966).
18. K. WADE,
Chem. Comm. 1971, 792.
19. R. GRINTER,
Chemie in unserer Zeit 11, 176 (1977).
20. D.M.P. MINGOS,
Nature (Physical Science) 236, 99 (1972).
21. V. ALBANO, P. CHINI u. V. SCATTURIN,
Chem. Comm. 1968, 163.
22. A.A. HOCK u. O.S. MILLS,
Acta Cryst. 14, 139 (1961).
23. E.L. MUETTERTIES,
" Chemistry of Boron and its Compounds ",
John Wiley and Sons, New York, 1967.
24. K. KROGMANN,
Angew. Chem. 81, 10 (1969).
25. H.P. FRITZ u. H.J. KELLER,
Z. Naturforsch. 20b, 1145 (1965).
26. C.G. PITT, L.K. MONTEITH, L.F. BALLARD, J.P. COLLMAN,
J.C. MORROW, W.R. ROPER u. D. ULKIN,
J. Am. Chem. Soc. 88, 4286 (1966).
27. A. SIMON, H. MATTAUSCH u. N. HOLZER,
Angew. Chem. 88, 685 (1976).
28. G. ARGAY u. I. NARAY-SZABO,
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 49, 329 (1966).
29. H.F. FRANZEN u. J. GRAHAM,
Z. Kristallogr. 123, 133 (1966).

30. C.M.M. ZÖLLNER,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
31. M. SERGENT, O. FISCHER, M. DECROUX,
C. PERRIN u. R. CHEVREL,
J. Solid State Chem. 22, 87 (1977).
32. A. SIMON u. E. WESTERBECK,
Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 187 (1977).
33. G. EBBINGHAUS, W. BRAUN, A. SIMON u. K. BERRESHEIM,
Phys. Rev. Lett. 37, 1770 (1976).
34. G. HUTTNER,
Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 261 (1977).
35. M.G. THOMAS, B.F. BEIER u. E.L. MUETTERTIES,
J. Am. Chem. Soc. 98, 1296 (1976).
36. G.C. DEMITRAS u. E.L. MUETTERTIES,
J. Am. Chem. Soc. 99, 2796 (1977).
37. E.R. COREY u. L.F. DAHL,
Inorg. Chem. 1, 521 (1962).
38. H.A. SKINNER u. G. BILCHER,
Quart. Revs. (London) 1963, 266.
39. R. HONIG,
RCA Review 1962, 567.
40. S.F.A. KETTLE,
Nature 207, 1384 (1965).
41. H.G. VON SCHNERING,
Naturwissenschaften 53, 359 (1966).
42. K. BRODERSEN, H.-K. BREITBACH u. G. THIELE,
Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 162 (1968).
43. M.B. ROBIN u. P. DAY,
Adv. inorg. Chem. Radiochem. 10, 247 (1967).
44. J.J. BERZELIUS,
Ann. Chim. Phys. [2] 40, 257 (1829).

45. C. CLAUS,
Bull. Acad. Sci. St. Petersburg [3] 6, 145 (1863).
46. H. MORAHT u. C. WISCHIN,
Z. anorg. Chem. 3, 166 (1893).
47. O. RUFF u. F. BORNEMANN,
Z. anorg. Chem. 65, 429 (1910).
48. R. CHARONNAT,
Nouveau Traite de Chimie Minerale (Ed. P. Pascal),
Masson & cie, Paris, 1958, S. 265.
49. N.I. KOLBIN, I.N. SEMENOV u. Y.M. SHUTOV,
Russ. J. inorg. Chem. 8, 1270 (1963).
50. N.I. KOLBIN u. I.N. SEMENOV,
Russ. J. inorg. Chem. 9, 108 (1964).
51. I.M. DILLAMORE u. D.A. EDWARDS,
J. inorg. nucl. Chem. 31, 2427 (1963).
52. R.L. SCHAAF,
J. inorg. nucl. Chem. 25, 903 (1963).
53. W.E. BELL, M. TAGAMI, R.E. INYARD, P.K. GANTZEL u.
J.M. DIXON,
General Atomic Division of General Dynamics,
Rept. GA-3398, 1962, S. 7.
54. L.L. HANDY u. N.W. GREGORY,
J. Am. Chem. Soc. 74, 891 (1952).
55. H. SCHÄFER u. K.-H. HUNEKE,
J. Less-Common Metals, 12, 331 (1967).
56. P. MACHMER,
Chem. Comm. 1967, 619.
57. P. MACHMER,
Z. Naturforsch. 246, 200 (1969).
58. R. COLTON u. R.H. FARTHING,
Aust. J. Chem. 21, 591 (1963).

- 59) H. SCHÄFER u. H.G. VON SCHNERING,
Angew. Chem. 76, 833 (1964).
- 60) F.A. COTTON u. C.E. RICE,
Inorg. Chem. 16, 1865 (1977).
- 61) R.C. BURNS u. T.A. O'DONNELL,
Inorg. Chem. 18, 3081 (1979).
- 62) K. MUCKER, G.S. SMITH u. Q. JOHNSON,
Acta Cryst. B 24, 874 (1968).
- 63) H. MORAHT u. C. WISCHIN,
Z. anorg. Chem. 3, 153 (1893).
- 64) I.N. SEMENOV u. N.I. KOLBIN,
Russ. J. inorg. Chem. 7, 111 (1962).
- 65) S.A. SHCHUKAREV, N.I. KOLBIN u. I.N. SEMENOV,
Russ. J. inorg. Chem. 6, 638 (1961).
- 66) M.A. HEPWORTH, P.L. ROBINSON u. G.J. WESTLAND,
J. Chem. Soc. (London) 1954, 4269.
- 67) J.E. FERGUSON, B.H. ROBINSON u. W.R. ROPER,
J. Chem. Soc. (London) 1962, 2113.
- 68) H. SCHÄFER, K.-H. HUNEKE u. C. BRENDL,
Z. Anorg. Allg. Chem. 383, 49 (1971).
- 69) International Tables for X-Ray-Crystallography, Vol. I,
Kynoch Press, Birmingham 1962.
- 70) K. BRODERSEN, G. THIELE, H. OHNSORGE,
I. RECKE u. F. MOERS,
J. Less-Common Metals 15, 347 (1968).
- 71) J.A.A. KETELAAR C.H. MCGILLAVRY u. P.A. RENES,
Recueil Trav. Chem. Pays-Bas 66, 505 (1947).
- 72) U. MÜLLER,
Acta Cryst. A 35, 957 (1979).
- 73) U. MÜLLER,
Acta Cryst. A 35, 188 (1979).

- 74) U. MÜLLER,
Acta Cryst. B 35, 2502 (1979).
- 75) K. DORNBERGER-SCHIFF,
Acta Cryst. 9, 593 (1956).
- 76) J. BOHM u. K. DORNBERGER-SCHIFF,
Acta Cryst. 23, 913 (1967).
- 77) J.D. McCULLOUGH,
Z. Krist. A 94, 143 (1936).
- 78) G. THIELE u. W. RINK,
Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 47 (1975).
- 79) A. TURCO u. L. MAZZOU,
Ann. Chim. 43, 853 (1953).
- 80) M.E. STRAUMANIS,
J. Am. Chem. Soc. 71, 679 (1949).
- 81) H.G. VON SCHNERING, H. WÖHRLE u. H. SCHÄFER,
Naturwissenschaften 48, 159 (1961).
- 82) E. WARKENTIN u. H. BÄRNIGHAUSEN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 187 (1979).
- 83) A. MAGNELI u. G. ANDERSSON,
Acta Chem. Scand. 9, 1378 (1955).
- 84) O.P. CHARKIN u. M.E. DYATKINA,
J. Struct. Chem. 6, 550 (1965).
- 85) J. NEUBÜSER u. H. WONDRATSCHEK,
" Maximal Subgroups of the Space Groups ", Privatmit-
teilung (1969), Univ. Karlsruhe.
- 86) H.J. SEIFERT u. H. FINK,
Rev. Chim. Min. 12, 466 (1975).
- 87) H.G. VON SCHNERING,
Naturwissenschaften 53, 359 (1966).
- 88) D. BABEL,
J. Solid-State Chem. 4, 410 (1972).

- 89) A.F. WELLS,
" Structural Inorganic Chemistry ", Clarendon Press,
Oxford 1975, S. 1022.
- 90) E.H. WIEBENGA u. D. KRACHT,
Inorg. Chem. 8, 738 (1969).
- 91) H. SCÄFER u. K.-D. DOHMANN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 300, 31 (1959).
- 92) G. SWANSON,
National Bureau of Standards, Circ. 539, Vol. V (1955).
- 93) K. SAGEL,
" Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse ",
Springer Verlag, Berlin 1958.
- 94) M.J. BUERGER,
" X-Ray Crystallography ", J. Wiley & Sons Inc.,
New York 1958.
- 95) G.H. STOUT u. L.E. JENSEN,
" X-Ray Structure Determination ", McMillan Company,
New York 1968.
- 96) Benutzerinformation Nr. 1
des Regionalen Rechenzentrums Erlangen, Juli 1976.
- 97) Benutzerinformation Nr. 8
des Regionalen Rechenzentrums Erlangen, April 1977.
- 98) W.J.A.M. PETERSE u. J.H. PALM,
Acta Cryst. 20, 147 (1966).
- 99) O. LINDQVIST u. F. WENGELIN,
Arc. Kemi 28, 179 (1967).
- 100) K. YVON, W. JEITSCHKO u. E. PARTHE,
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977).

- 101) J. HORNSTRA u. B. STUBBE,
Processing of paper tape output of single-crystal
diffractometer PW 1100,
Philips N. V., Eindhoven 1972.
- 102) C.K. JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge National
Laboratory 3794,
Oak Ridge, Juni 1965.

LEBENS LAUF

Hubertus Heinrich Wagner

geboren am 25.5.1951 in Kulmbach

Sohn des Forstamtmanns Heinrich Wagner und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Meisel.

Schulbildung und Studium:

1957 - 1961	Volksschule in Drossenfeld
1961 - 1970	Graf-Münster-Gymnasium in Bayreuth
20. 6. 1970	Reifezeugnis
WS 1970/71	Erstimmatrikulation für die Fachrichtung Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Jan. 1973	Diplomchemiker-Vorprüfung
Nov. 1974	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Juni 1975	Diplomarbeit

Thema der Diplomarbeit:

" NIR/VIS-Spektroskopie und Ligandenfelduntersuchungen an Tris-(η^5 -Cyclopentadienyl)-uran(IV)-Verbindungen "

Nov. 1974 - Dez. 1975 stud. bzw. wissensch. Hilfskraft

März 1976 - Feb. 1977 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten an der Universität Bayreuth

seit März 1977 Bezug von DFG-Mitteln an der Universität Erlangen-Nürnberg

